

На правах рукописи

БУШУЕВ Марк Борисович

**КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА, МЕДИ, ЦИНКА И КАДМИЯ
С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ – ПРОИЗВОДНЫМИ АЗИНОВ
И АЗОЛОВ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПОЛИМОРФИЗМ, ТЕРМИЧЕСКИ-
И СВЕТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПЕРЕХОДЫ**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Новосибирск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
Фурсова Елена Юрьевна
ФГБУН «Международный томографический центр» СО РАН. Новосибирск

доктор химических наук,
заведующий лабораторией органических светочувствительных материалов
Шелковников Владимир Владимирович
ФГБУН Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск

доктор химических наук, старший научный сотрудник
Зырянов Владимир Васильевич
ФГБУН Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск

Ведущая организация

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (г. Москва)

Защита состоится «22» мая 2019 г. в 10.00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
ИНХ СО РАН
и на сайте <http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «14» марта 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Комплексы металлов с N-донорными азаароматическими лигандами являются одними из центральных объектов исследования в области неорганической химии. С одной стороны, такое положение дел связано с крайне широким набором свойств комплексов металлов с N-донорными лигандами. С другой стороны, это связано с возможностями модификации органического лигандного остова, что позволяет влиять на свойства получаемых комплексов и, в определённой мере, проводить тонкую настройку целевого свойства. Всё это делает данный класс комплексов практически неисчерпаемым источником соединений, свойства которых интересны как с точки зрения фундаментальной науки, так, во многих случаях, и с точки зрения науки о материалах.

Исследование таких процессов, как люминесценция и спиновый переход (spin transition, spin crossover) в комплексах металлов с N-донорными лигандами важно как для понимания механизмов, лежащих в основе этих процессов, так и для создания новых материалов на основе комплексов, проявляющих эти свойства. Хотя эти процессы могут быть индуцированы различными способами, существуют основные, достаточно традиционные для каждого из этих случаев, способы их индуцирования. Так, традиционным способом индуцирования спинового перехода является термический, тогда как люминесценция, как правило, исследуется при фото- и электровозбуждении. Определённым гибридом термически- и светоиндуцированных процессов является термически активированная замедленная флуоресценция (thermally activated delayed fluorescence, TADF). Соединения, демонстрирующие термически активированную замедленную флуоресценцию, являются перспективными материалами для создания светоизлучающих диодов (light emitting diodes, organic light emitting diodes, OLED). Комплексы, демонстрирующие спиновый переход, особенно резкий переход с термическим гистерезисом, вызывают интерес как потенциальные материалы для создания систем записи и хранения информации. Хотя исследования в той области химии, в рамках которой выполнена данная диссертация, ведутся давно (включая исследование фотофизических и фотохимических свойств комплексов металлов и процессов переключения спинового состояния в этих соединениях), проблемы и лакуны, существующие в данной области, весьма многообразны. Они подробно анализируются в обзоре литературы к данной диссертации. Отметим наиболее значимые среди них.

– Проблема синтеза флуорофоров, демонстрирующих свойства, нетипичные для “обычных”/“конвенциональных” флуорофоров (conventional fluorophores), например, двойную эмиссию (dual emission), замедленную флуоресценцию и чувствительность эмиссии к длине волны возбуждающего света. Проблемой является и установление фотофизических/фотохимических механизмов, лежащих в основе таких свойств.

– Проблема синтеза комплексов, демонстрирующих спиновый переход с широкой петлёй термического гистерезиса. Связанной с ней является проблема понимания причин возникновения термического гистерезиса. Эти проблемы лишь

обостряются тем фактом, что традиционная стратегия синтеза комплексов, показывающих спиновый переход с гистерезисом, основанная на синтезе координационных полимеров, дала, как это ни парадоксально, меньше ярких результатов, чем синтез одноядерных комплексов.

Таким образом, фундаментальные исследования в области координационной химии металлов с N-донорными азаароматическими лигандами с прицелом на получение соединений, демонстрирующих свойства, связанные с термически- и светоиндуцированными переходами, а также понимание факторов, контролирующих проявление и характер этих свойств, принадлежат к числу актуальных и очень интересных задач химии.

Степень разработанности темы. В диссертации мы делаем вклад в решение проблем, стоящих перед исследователями в данной области, на примере комплексов железа, меди, цинка и кадмия с производных азолов (пиразол, имидазол, триазол) и азинов (пиридин, пиримидин), в частности, с «гибридными» лигандами, объединяющими два или более азольных и азиновых циклов в одной молекуле. До наших работ в литературе отсутствовали данные по:

– синтезу комплексов меди, цинка и кадмия с пиразолилпиримидиновыми лигандами, демонстрирующих люминесценцию;

– синтезу комплексов, демонстрирующих одновременно эмиссию, зависящую от длины волны возбуждающего света, термически активированную замедленную флуоресценцию и внутримолекулярный перенос протона в возбуждённом состоянии;

– синтезу комплексов железа(II) с N,N,N-тридентатными лигандами – 2-(азинил)-4(6)-азолилпиримидинами и 2,4(6)-диазолилпиримидинами, демонстрирующих спиновый переход;

– синтезу комплексов железа(II) с изомерными лигандами, демонстрирующих спиновый переход с термическим гистерезисом.

Цель работы: разработка подходов к синтезу комплексов металлов, обладающих эмиссией в различных областях спектра, в том числе люминесцентным откликом на изменение внешних условий, а также комплексов, демонстрирующих резкий спиновый переход с термическим гистерезисом, на основе N-донорных лигандов – производных азолов и азинов.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи:**

– синтез и исследование превращений комплексов меди(I), меди(I,II) и меди(II) с азолилпиримидиновыми лигандами;

– синтез комплексов цинка(II) и кадмия(II) с азолилпиримидиновыми лигандами;

– исследование люминесценции комплексов меди, цинка и кадмия в широком диапазоне условий (длина волны возбуждающего света, температура);

– установление факторов, в том числе, связанных со структурой N-донорных лигандов, составом и строением комплексов, ответственных за наблюдаемые тенденции в изменении структур комплексов и их свойств, в том числе, люминесцентных;

– синтез комплексов железа(II) с би-, три- и полидентатными лигандами, демонстрирующих спиновый переход в твёрдом теле и в растворах;

- установление факторов, связанных со структурой N-донорных лигандов и твёрдых фаз комплексов, ответственных за спиновое состояние комплексов, температуру и характер спиновых переходов, в том числе резких переходов с термическим гистерезисом;
- исследование кинетики спиновых переходов в области петли термического гистерезиса, в том числе определение возможных кинетических моделей и оценка кинетических параметров переходов;
- определение условий синтеза комплексов железа, меди, цинка и кадмия в виде полиморфных/сольватоморфных модификаций и исследование их превращений.

Научная новизна.

- Проведены систематические исследования в области координационной химии железа(II), меди(I), меди(I,II) и меди(II), цинка(II) и кадмия(II) с пиразолилпиримидиновыми лигандами, в том числе, с такой малоисследованной группой лигандов, как 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидины, и новыми классами би- и тридентатных лигандов – 4-(1*H*-пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)пиримидинами, 2,4(6)-*бис*(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами, 2-(пиридин-2-ил)-4(6)-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами и 2-(1*H*-пиразол-1-ил)-4(6)-(пиридин-2-ил)пиримидинами. Показано, что полученные комплексы являются перспективной платформой для исследования свойств, связанных с термически- и светоиндуцированными переходами. Разработаны методики синтеза порядка 150 новых комплексов.
- Получены первые представители принципиально нового класса флуорофоров, обладающих повышенным откликом на изменение внешних условий и демонстрирующих эмиссию, чувствительную к температуре и длине волны возбуждающего света. Уникальная комбинация люминесцентных свойств комплексов данного класса, связанных с одновременным наблюдением внутримолекулярного переноса протона в возбуждённом состоянии, термически активированной замедленной флуоресценции и, по нашим данным, нарушением правила Каши-Вавилова, обнаружена впервые.
- Получены новые классы комплексов железа(II) с N,N,N-тридентатными лигандами – 2,4(6)-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами, 2-(пиридин-2-ил)-4(6)-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами и 2-(1*H*-пиразол-1-ил)-4(6)-(пиридин-2-ил)пиримидинами – демонстрирующих спиновый переход в твёрдом теле и в растворах, в том числе кооперативный спиновый переход с гигантской петлёй термического гистерезиса шириной до 150K. Найдены условия синтеза комплексов в виде многочисленных полиморфных и сольватоморфных модификаций и условия переходов между этими модификациями. Исследовано влияние условий синтеза и термического циклирования комплексов на характеристики спинового перехода.
- Впервые исследована кинетика перехода из низкоспинового состояния в высокоспиновое в изотермическом и неизотермическом режимах и получены оценки кинетических параметров, описывающих кооперативный спиновый переход. Проведены систематические исследования перехода из высокоспинового состояния в низкоспиновое в области петли термического гистерезиса.

Определены характерные типы кинетики спинового перехода в области петли термического гистерезиса (сигмоидальная, замедляющаяся).

– Установлены факторы, связанные со структурой би-, три- и полидентатных N-донорных лигандов – производных азолов и азинов, ответственные за стабилизацию низкоспинового и высокоспинового состояний комплексов железа(II) или реализацию спинового перехода. Среди этих факторов можно выделить следующие: изменение размера хелатного цикла; замена пиридинового фрагмента в лигандном остове на пиримидиновый; замена пиразольного фрагмента в лигандном остове на пиридиновый; замещение в лигандном остове; изменение положения («рокировка») неодинаковых азольных/азинильных групп между положениями 2 и 4(6) пиримидинового цикла N,N,N-тридентатных «трёхъядерных» лигандов с центральным пиримидиновым фрагментом.

Методология работы. Диссертационная работа выполнена в области координационной химии комплексов переходных металлов с N-донорными лигандами. Основная часть работы посвящена синтезу комплексов железа(II), меди(I), меди(II), цинка(II) и кадмия(II) с производными азолов и азинов (в том числе изомерными), исследованию их превращений (включая переходы между полиморфными/сольватоморфными модификациями), изучению их люминесценции и переходов между низкоспиновым и высокоспиновым состояниями. Характеризацию комплексных соединений проводили адекватным набором методов (элементный анализ, ЯМР-спектроскопия (^1H , комплексы цинка(II) и меди(I)), Мёсбауэровская спектроскопия (комплексы железа(II)), электроспрей масс-спектрометрия, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, магнетохимия (комплексы железа(II), меди(II) и меди(I,II)), калориметрия, ИК- и электронная спектроскопия). Исследование люминесценции и спинового перехода проводили в большинстве случаев для твёрдых фаз и, в ряде случаев, в растворах.

Теоретическая и практическая значимость. Получены новые классы люминесцирующих комплексов ионов металлов, имеющих электронную конфигурацию d^{10} – меди(I), цинка(II) и кадмия(II) – с би- и тридентатными азолилазиновыми лигандами. Получены первые представители принципиально нового класса люминесцирующих соединений – комплексов цинка(II) с N,N-хелатообразующими производными 4-(1H-пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)пиримидина, имеющими короткую внутримолекулярную водородную связь $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ ($\text{O}\cdots\text{N} \approx 2.6 \text{ \AA}$) и демонстрирующих люминесцентный отклик на изменение длины волны возбуждающего света и изменение температуры, связанный с такими процессами, как термически активированная замедленная флуоресценция, внутримолекулярный перенос протона в возбуждённом состоянии и нарушение правила Каши-Вавилова, что открывает новые возможности для синтеза люминесцирующих материалов, обладающих повышенным откликом на изменение внешних условий. Продемонстрирована принципиальная возможность использования комплексов меди(I) с пиразолилпиримидиновыми лигандами в качестве светоизлучающих компонентов электролюминесцентных устройств.

На основе N,N,N-тридентатных лигандов – производных пириимидина получены новые классы комплексов железа(II), демонстрирующих спиновый переход в твёрдом теле и в растворах. Показана возможность настройки температуры спинового перехода при внутрелигандном замещении. Обнаружены уникальные перспективы использования пириимидинового ядра для синтеза N,N,N-тридентатных лигандов, связанные, в том числе, и с возможностью синтеза изомерных серий лигандов, что позволяет исследовать влияние изомерии N,N,N-тридентатных лигандов – производных пириимидина, на спиновый переход. Получены фазы комплексов железа(II), демонстрирующие спиновый переход с термическим гистерезисом, в том числе с гигантским термическим гистерезисом (до 150K).

Исследован полиморфизм и сольватоморфизм комплекса нитрата железа(II) с 4-амино-4H-1,2,4-триазолом и обнаружена возможность обратимого переключения режимов спинового перехода. Полученная нами информация о переключении режимов спинового перехода в этом комплексе значима в силу уникального с практической точки зрения сочетания свойств этого комплекса (спиновый переход с гистерезисом около комнатной температуры, выраженный термохромизм, низкая цена и доступность), что делает его перспективным объектом для возможных практических приложений, например, в качестве термохромного индикатора. Предложен подход к внедрению комплексов железа(II) с 4H-1,2,4-триазолами в полимерную матрицу, что позволяет создавать термохромные плёнки, демонстрирующие резкий переход окраски розовый–белый и вапохромное поведение.

Значимость и научная новизна работы, а также актуальность темы исследования, подтверждаются тем фактом, что наша статья Bushuev M.B., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P. Non-isothermal kinetics of spin crossover // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. N 26. P. 16955-16959 получила статус «*Hot Paper*», а статья Berezin A.S., Vinogradova K.A., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Plyusnin V.F., Kupryakov A.S., Pervukhina N.V., Naumov D.Y., Bushuev M.B. Excitation-wavelength-dependent emission and delayed fluorescence in a proton transfer system // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. P. 12790-12795 – статус «*Very Important Paper*».

На защиту выносятся:

- подходы к синтезу комплексов меди, цинка и кадмия, обладающих эмиссией, в том числе, зависящей от температуры и длины волны возбуждающего света;
- подходы к синтезу комплексов железа, демонстрирующих спиновый переход в твёрдом теле и в растворах, в том числе, новых классов комплексов железа, а также полиморфных и сольватоморфных модификаций комплексов железа;
- закономерности влияния строения (в том числе размера хелатного цикла, замещения в лигандном остове, модификации лигандного остова, изомерии) молекул би-, три- и полидентатных лигандов – производных азолов и азинов, на состав, строение и свойства комплексов;
- тенденции в изменении люминесцентных свойств в рядах комплексов меди, цинка и кадмия с би- и тридентатными азолилазиновыми лигандами;
- тенденции в изменении спинового состояния и характеристик спинового перехода, в том числе перехода с термическим гистерезисом, в рядах комплексов железа.

Личный вклад автора. Цели настоящего исследования, задачи и стратегия их решения определены автором диссертации. Разработка методов синтеза комплексных соединений проводилась автором либо под его руководством. Большая часть результатов исследования магнитных свойств комплексов, включая исследования кинетики спинового перехода, анализ, обработку и интерпретацию выполнена автором. Интерпретация и обработка данных химического, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, данных электронной, ИК- и мёсбауэровской спектроскопии, результатов исследования люминесцентных свойств выполнялась автором лично или совместно с коллегами – специалистами в соответствующих областях. Часть экспериментальной работы выполнена соискателем во время пост-докторской стажировки в группе электронных явлений в неорганических соединениях Ph.D. С.А. Борща и Ph.D. Г.С. Матузенко лаборатории химии Высшей нормальной школы Лиона (Франция). Подготовка, написание и опубликование большинства статей по теме диссертации выполнялось автором при участии соавторов. Под руководством автора подготовлена и защищена диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук К.А. Виноградовой в 2015 г. [1].

Степень достоверности результатов исследования определяется их воспроизводимостью и согласованностью данных, полученных различными методами.

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует п.2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами» и п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на многочисленных отечественных и международных конференциях и семинарах: II Всероссийской конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» (Новосибирск, 2004); VII конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Новосибирск, 2004); 5-ом семинаре СО РАН – УРО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2005); XV Международной конференции по химической термодинамике в России (Москва, 2005); XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Кишинев, 2005); XV International Conference «Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry» (Кишинёв, 2006); XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007); XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Одесса, 2007); International Conference on Molecule-based Magnets ICMM-2008 (Флоренция, 2008); Первой Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и строения функциональных материалов» (Новосибирск, 2009); XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Санкт-Петербург, 2009); 7-ом семинаре СО РАН – УРО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2010); VII Всероссийской

конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «КЛАСТЕР-2012» (Новосибирск, 2012); 7th Russian-French Workshop on Nanosciences and Nanotechnologies (Новосибирск 2013); International conference «Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects» (Нижний Новгород, 2013); 2-ой Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (Новосибирск, 2013); 9-ом семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», посвященном памяти академика Ф.А. Кузнецова (Новосибирск, 2014); VI Razuvaev lectures, «Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges» (Нижний Новгород, 2015); International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2016) (Брест, 2016); VII International conference «High-spin molecules and molecular magnets» (Новосибирск, 2016); Core-to-Core / Leverhulme Trust 5th Joint Workshop on Organic Electronics of Highly-Correlated Molecular Systems (Новосибирск, 2016); Всероссийской научной конференции с международным участием «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2017); IX International Voevodsky Conference Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes (VVV-100) (Новосибирск, 2017); 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry (Нижний Новгород, 2017); XIV Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2017); 4th EuCheMS Inorganic Chemistry Conference EICC-4 (Копенгаген, 2017); The 6th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC6) (Мельбурн, 2017); XXIII международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар 2017); III International Conference «Spin Physics, Spin Chemistry, Spin Technology (SPCT-2018)» (Новосибирск, 2018) и других.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 39 статей в профильных рецензируемых журналах, входящих в международные базы научного цитирования Web of Science и Scopus, из них 27 статей – в международных журналах и 12 – в российских, а также тезисы 39 докладов на международных и всероссийских конференциях.

Объём и структура работы. Диссертация изложена на 321 странице, содержит 287 рисунков и 27 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (509 наименований).

Исследования выполнялись по планам научно-исследовательских работ ИНХ СО РАН, а также в рамках проектов Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) под руководством автора диссертации: «Разработка подходов к синтезу комплексов железа(II) с гибридными азаетероароматическими би- и тридентатными лигандами, обладающих кооперативным высокотемпературным спиновым переходом» (№ 12-03-31032); «Комплексы железа(II) с производными пиридина: изомерия, полиморфизм, наночастицы, спиновый переход» (№ 15-03-05374); «Комплексы цинка(II) с производными пиридина и имидазола: люминесценция и внутримолекулярный перенос протона» (№ 18-43-540016).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* обоснована актуальность, новизна и значимость темы диссертации, обозначены основные проблемы, определены цели исследований, сформулированы положения, выносимые на защиту.

Литературный обзор содержит четыре части. В первой части обосновывается проблематика литературного обзора. Во второй части рассматриваются комплексы металлов с пиразолилпиримидиновыми лигандами, анализируются данные по методам их синтеза, строению, способам координации лигандов и свойствам. В третьей части рассматриваются проблемы, связанные с синтезом флуорофоров, демонстрирующих свойства, нетипичные для «конвенциональных» флуорофоров. В четвёртой части рассматривается спиновый переход, его происхождение и корреляции «состав–строение–свойство», включающие анализ факторов, ответственных за возникновение термического гистерезиса. В заключительных разделах этих частей литературного обзора отмечаются проблемы и лакуны, существующие в соответствующих областях, и формулируются пути решения этих проблем.

В *экспериментальной части* приведены данные о методах и методиках синтеза комплексных соединений Fe(II), Cu(I), Cu(I,II), Cu(II), Zn(II) и Cd(II) с лигандами – производными азолов и азинов, данные о методах исследования свойств полученных соединений.

В следующих частях диссертации проводится обобщение, анализ и *обсуждение результатов* по синтезу и свойствам полученных комплексов.

Комплексы Cu(II) с изомерными 4-(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами

Комплекс $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$ демонстрирует «цветной» полиморфизм. Его кристаллизация из раствора в 2-пропанол и ацетонитриле приводит к появлению зелёных кристаллов (фаза G). В течение 4–5 ч образуются новые фазы – изумрудно-зелёные (фаза EG) и оранжевые (фаза O) кристаллы. В течение 24 ч кристаллы фазы EG растворяются и остается смесь только EG и O (Рис. 1).

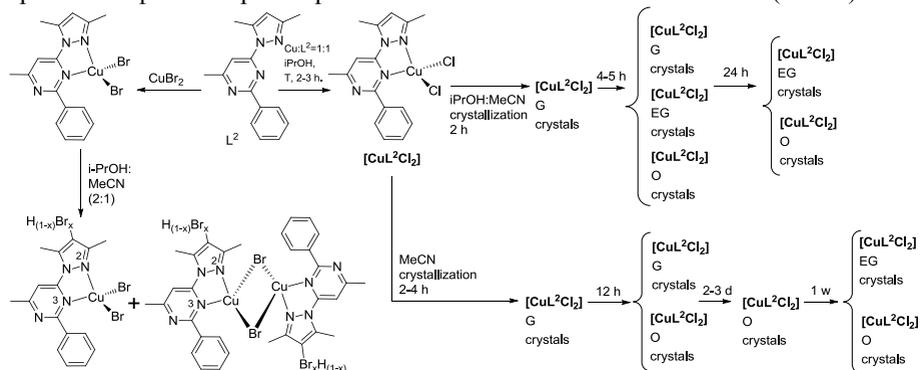


Рис. 1. Синтез комплексов $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$, $[\text{CuL}^2\text{Br}_2]$, $[\text{CuL}^2_{(1-x)}\text{L}^2_{1-x}\text{Br}_2]$ и $[\text{CuL}^2_{(1-x)}\text{L}^2_{1-x}\text{Br}_2]$.

Кристаллизация $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$ из ацетонитрила показала иную кинетику кристаллизации (Рис. 1). Фаза G кристаллизуется первой, затем наблюдается образование фазы O. Она устойчива и в дальнейшем, однако при этом происходит образование фазы EG. Причиной «цветного» полиморфизма является отличие упаковок молекул $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$ в фазах полиморфов. Бромидный аналог этого комплекса – $[\text{CuL}^2\text{Br}_2]$ – склонен к реакциям самоокисления-самовосстановления, протекающих с бромированием положения 4 пиразольно-го цикла – π -избыточного фрагмента молекулы L^2 (Рис. 1).

Комплексы $[\text{CuL}^{10}\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}^{10}\text{Br}_2]$ с лигандом L^{10} (изомером L^2) синтезировали по реакциям солей меди(II) с L^{10} в EtOH (Рис. 2). Комплекс $[\text{CuL}^{10}\text{Br}_2]$, подобно $[\text{CuL}^2\text{Br}_2]$, склонен к реакциям самоокисления-самовосстановления.

В структурах комплексов наблюдаются парные π - π стекинговые взаимодействия между фенильным и пиримидиновым кольцами соседних молекул. Это приводит к образованию цепочек молекул в структуре. Такая упаковка не имеет аналогов среди упаковок модификаций изомерного комплекса $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$, где в структуре фазы G стекинг отсутствует, в структуре фазы O стекинг реализуется между пиразольным и пиримидиновым фрагментами, а в структуре фазы EG – между пиримидиновыми фрагментами. Причиной этого отличия может быть тот факт, что в структурах $[\text{CuL}^{10}\text{Hal}_2]$ фенильная группа стерически открыта для участия в стекинге.

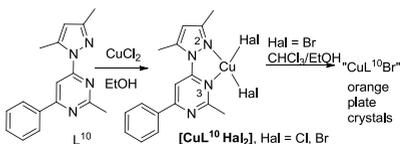


Рис. 2. Синтез комплексов меди с лигандом L^{10} .

Комплексы Cu(II) и Cu(I) с 2-(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами

Лиганды L^5 и L^1 , отличаются лишь заместителями в положениях 3 и 5 пиразольного цикла. Это позволяет проследить влияние замены заместителей в этих положениях на состав и строение комплексов. Комплексы $[\text{CuL}^5\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}^5\text{Br}_2]$ синтезировали по реакциям солей меди(II) и соединения L^5 в этанольных растворах (Рис. 3). Подобно другим бромидным комплексам, комплекс $[\text{CuL}^5\text{Br}_2]$ демонстрирует склонность к реакциям самоокисления-самовосстановления, в результате чего получается комплекс $[\text{CuL}^5(\text{MeCN})\text{Br}]$. Бромирования пиразольного цикла не происходит, что, видимо, связано с присутствием фенильных групп в положениях 3 и 5 пиразольного цикла. Аналогичный комплекс $[\text{CuL}^5(\text{MeCN})\text{I}]$ синтезировали по реакции CuI и L^5 в MeCN.

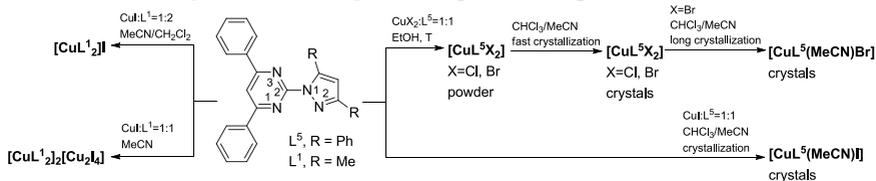


Рис. 3. Синтез комплексов меди(II) и меди(I) с лигандами L^5 и L^1 .

Комплексы иодида меди(I) с лигандом L^1 – $[CuL^1_2]I$ и $[CuL^1_2]_2[Cu_2I_4] \cdot 2MeCN$ – синтезировали по реакциям CuI с L^1 при соотношениях $Cu : L^1 = 1 : 1$ и $1 : 2$ (Рис. 3). В отличие от комплексов $[CuL^5(MeCN)Hal]$, к ионам Cu^+ координировано по две молекулы L^1 (что может быть связано с меньшей стерической нагруженностью молекулы L^1 по сравнению с L^5), ион I^- не координируется.

Комплексы $Cu(II)$ с 4,6-бис(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами

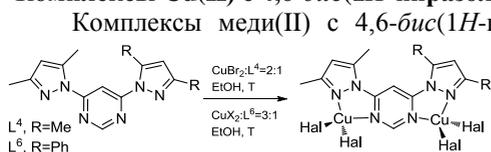


Рис. 4. Синтез и предполагаемое строение комплексов $Cu_2L^4Br_4$, $Cu_2L^6Cl_4$ и $Cu_2L^6Br_4$.

синтезировали взаимодействием солей $Cu(II)$ и лигандов в этанольных растворах (Рис. 4). Предполагаемое строение комплексов устанавливали по данным ИК-спектроскопии и магнетохимии. В комплексах доминируют анти-

ферромагнитные обменные взаимодействия между ионами Cu^{2+} .

Комплексы $Cu(II)$ с 2-(пиридин-2-ил)-4(6)-(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами и 2,4(6)-бис(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами

Программа наших исследований включала модификацию пиразолилпиримидинового остова путём введения заместителя, способного к координации. Это позволило нам перейти к N,N,N -тридентатным пиразолилпиримидиновым лигандам и к комплексам на их основе – неисследованной (до появления наших работ) области химии комплексов с пиразолилпиримидинами. Нами синтезированы две серии таких лигандов. Одна из них – 2-(пиридин-2-ил)-4(6)-(1H-пиразол-1-ил)пиримидины L^{36} , L^{23} , L^{27} . Вторая серия – 2,4(6)-бис(1H-пиразол-1-ил)пиримидины L^3 и L^7 (Рис. 5).

В зависимости от соотношения $Cu : L$ и условий синтеза в системе $CuCl_2 - L^{23}$ возможно выделение трёх продуктов – $[CuL^{23}Cl_2]$, $[Cu_2L^{23}Cl_4]$ и $[Cu_4L^{23}_2Cl_8]$. При выдерживании двухъядерного комплекса $[Cu_2L^{23}Cl_4]$ в контакте с маточным раствором эта фаза исчезает и образуется фаза четырёхъядерного комплекса $[Cu_4L^{23}_2Cl_8]$ (Рис. 5). В системе $CuCl_2 - L^{27}$ также возможно выделение как одноядерных ($[CuL^{27}Cl_2] \cdot 0.5H_2O$, $[CuL^{27}Cl_2]$), так и олигоядерного ионного комплекса ($[Cu_7L^{27}_4Cl_{12}][Cu_2Cl_6]$) (Рис. 5). Двух- и олигоядерное строение комплексов связано с мостиковой функцией хлорид-ионов. В системе $CuCl_2 - L^{36}$ изменение мольного соотношения при синтезе не приводит к выделению иных комплексов, кроме одноядерного $[CuL^{36}Cl_2]$ (Рис. 5). Это связано с тем, что в структуре $[CuL^{36}Cl_2]$ аминогруппа образует водородные связи $N-H \cdots Cl$ с координированными атомами хлора, что препятствует образованию многоядерных молекул.

Реакции солей меди(II) с лигандами L^3 и L^7 , проводимые при мольном соотношении $1 : 1$, приводят к выделению комплексов той же стехиометрии (Рис. 5). Увеличение соотношения металл : лиганд приводит к выделению комплексов, имеющих стехиометрию $2 : 1$ – двухъядерного $[Cu_2L^3(OH_2)Cl_4]$, четы-

рѣхядерного $[\text{Cu}_4\text{L}^7_2\text{Cl}_8]$ и полимера $[\text{Cu}_2\text{L}^7\text{Br}_4]_n$. Дегидратация $[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$ приводит к получению $\text{Cu}_2\text{L}^3\text{Cl}_4$, кристаллизация которого из смеси $\text{MeCN}/\text{CHCl}_3$ приводит к получению полимера $[\text{Cu}_3\text{L}^3\text{Cl}_6]_n$. Реакция CuL^3Cl_2 с CuCl позволяет получить смешанновалентный комплекс $[\text{Cu}_2\text{L}^3\text{Cl}_3]$.

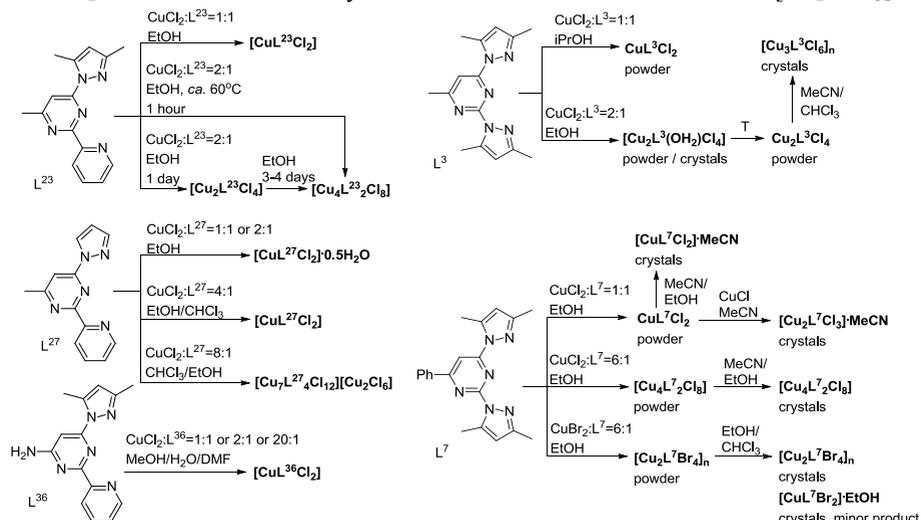


Рис. 5. Синтез комплексов меди(II) с тридентатными лигандами L³⁶, L²³, L²⁷, L³ и L⁷.

Комплексы Cu(I), Cu(I,II) и Cu(II) с производными 4-(3,5-дифенил-1H-пирозол-1-ил)пиримидина

Комплексы $[\text{CuL}^{14}_2\text{X}_2]$ и $[\text{CuL}^{14}_2\text{X}][\text{Cu}_2\text{X}_6]$ (X=Cl, Br) могут быть синтезированы по реакциям CuX_2 (X=Cl, Br) и L¹⁴ при мольных соотношениях $\text{CuX}_2 : \text{L}^{14} = 1 : 2$ и $1 : 1$ соответственно (Рис. 6). Нагревание при синтезе $[\text{CuL}^{14}_2\text{Br}][\text{Cu}_2\text{Br}_6]$ или его кристаллизация приводит частичному восстановлению меди(II) до меди(I) и к получению смешанновалентных комплексов $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{Br}_3] \cdot \text{Solv}$. Их хлоридные аналоги, $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{Cl}_3] \cdot \text{Solv}$, могут быть получены по реакции комплекса $[\text{CuL}^{14}_2\text{Cl}_2]$ и CuCl . Восстановление комплексов $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{Cl}_3] \cdot \text{Solv}$ и $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{Br}_3] \cdot \text{Solv}$ металлической медью в MeCN приводит к получению комплексов $[\text{CuL}^{14}\text{X}]$ (X=Cl, Br). Комплексы $[\text{CuL}^{14}\text{X}]$ (X=Cl, Br) и $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{I}_2]$ можно получать по реакциям солей CuX (X=Cl, Br, I) с L¹⁴. Синтез одноядерных комплексов $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{P})\text{Hal}]$, где NN обозначает N,N-хелатообразующий лиганд, P – фосфиновые лиганды, является способом модификации люминесцентных свойств комплексов меди(I) с N,N-хелатообразующими лигандами. Люминесцентные свойства одноядерных комплексов меди(I) зависят от координированного галогенид-иона, что позволяет в определённых пределах проводить “настройку” положения полосы эмиссии. Учитывая этот момент, синтезировали серию одноядерных комплексов $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{X}]$ (X=Cl, Br, I).

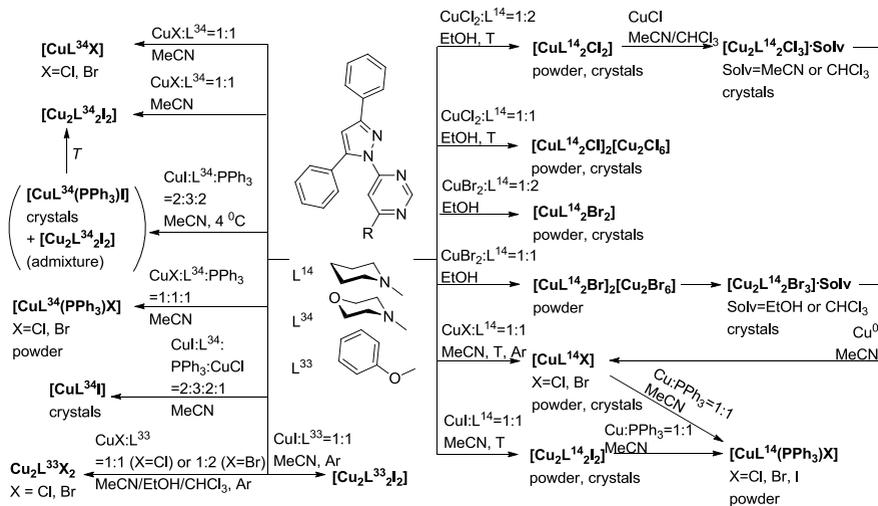


Рис. 6. Синтез комплексов галогенидов меди(II), меди(I,II) и меди(I).

Синтез и строение комплексов меди(I) с лигандом L^{34} – $[\text{CuL}^{34}\text{X}]$ ($X = \text{Cl, Br, I}$), $[\text{Cu}_2L^{34}_2]$, $[\text{CuL}^{34}(\text{PPh}_3)\text{X}]$ ($X = \text{Cl, Br, I}$), в целом, аналогичны таковым для комплексов с лигандом L^{14} (Рис. 6). Комплекс иодида меди(I) может быть получен в виде мономера $[\text{CuL}^{34}\text{I}]$ и димера $[\text{Cu}_2L^{34}_2]$ с коротким контактом $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ ($\sim 2.5 \text{ \AA}$). С лигандом L^{33} были синтезированы комплексы $\text{Cu}_2L^{33}\text{Cl}_2$, $\text{Cu}_2L^{33}\text{Br}_2$ и $[\text{Cu}_2L^{33}_2]$ (Рис. 6).

Комплексы бромиды меди(II) с лигандами L^2 , L^5 и L^{10} продемонстрировали склонность к реакциям самоокисления-самовосстановления. В этих реакциях мы наблюдали образование комплексов меди(I). Подобные реакции для комплексов бромиды меди(II) с лигандами L^{14} , L^{34} и L^{33} приводили к образованию смешанновалентных комплексов меди(I,II) (Рис. 7). Бромирования пиразольного цикла при этом не происходит, что можно связать с присутствием фенольных групп в положениях 3 и 5 пиразолильной группы. Хлоридные аналоги этих комплексов могут быть получены по реакциям комплексов меди(II) и CuCl .

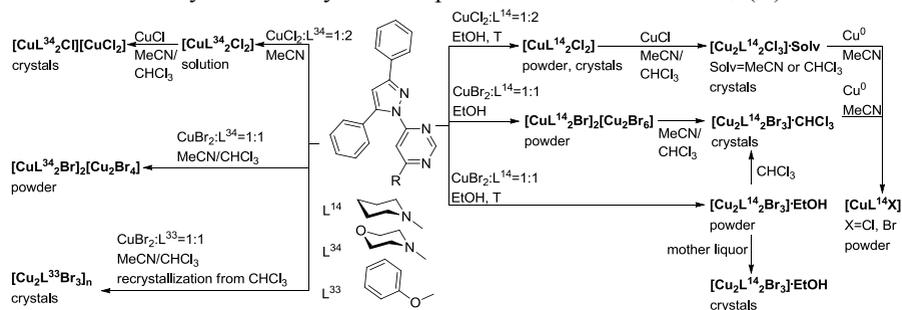


Рис. 7. Синтез смешанновалентных комплексов меди(I,II).

Использование лиганда L^{33} для реакции с $CuBr_2$ приводит к результатам, не имеющим аналогов среди рассмотренных комплексов. Реакция самоокисления-самовосстановления приводит к получению смешанновалентного координационного полимера $[Cu_2L^{33}Br_3]_n$. Это связано с изменением способа координации лиганда при переходе от L^{14} и L^{34} к лиганду L^{33} . Благодаря повороту фенокси-группы от соседнего атома N пиримидинового цикла этот атом координируется к атому Cu, что приводит к тридентатной мостиково-циклической координации. Такой способ координации пиразолилпиримидинового лиганда наблюдается впервые.

Люминесценция комплексов Cu(I)

Комплексы меди(I) с лигандами L^{14} , L^{34} , L^{33} , L^1 в твёрдой фазе проявляют эмиссию в жёлто-зелёной, жёлтой или красной областях спектра. Яркость эмиссии возрастает в ряду хлорид < бромид < иодид. Квантовые выходы люминесценции (φ) возрастают в той же последовательности от 2 % у хлоридных комплексов до примерно 30 – 50 % у двухъядерных комплексов $[Cu_2L^nI_2]$ и одноядерных комплексов $[CuL^n(PPh_3)I]$. Микросекундные времена жизни указывают на фосфоресценцию. Переход от мономера $[CuL^{34}I]$ к димеру $[Cu_2L^{33}I_2]$ приводит к смещению максимума полосы эмиссии в длинноволновую область и росту φ с 7.2 до 34 %. Это иллюстрирует важность взаимодействий $Cu \cdots Cu$ в дизайне люминесцирующих комплексов меди(I). На основе комплексов меди(I) с пиразолилпиримидинами могут быть созданы OLED. Эффективность OLED на основе $[CuL^{14}(PPh_3)I]$ выше, чем на основе $[CuL^{14}(PPh_3)Br]$, что связано с усилением спин-орбитального взаимодействия и бóльшим вкладом термически активированной замедленной флуоресценции.

Комплексы Zn(II) и Cd(II) с би- и тридентатными пиразолилпиримидиновыми лигандами

Комплексы Zn(II) и Cd(II) с би- и тридентатными пиразолилпиримидиновыми лигандами L^{14} , L^{34} , L^{33} , $(L^{28})^-$ могут быть разделены на две группы – комплексы стехиометрии $M : L = 1 : 1$ и $1 : 2$ (Рис. 8). Они демонстрируют эмиссию с наносекундными временами жизни в синей области спектра, связанную с внутримолекулярными переходами, и не зависящую от длины волны возбуждающего света. Квантовые выходы для комплексов Cd(II) составляют: $\varphi(CdL^{14}Cl_2) = 14\%$, $\varphi(CdL^{14}Cl_2) = 11\%$. В ряду $[ZnL^{14}I_2]$, $[ZnL^{14}Br_2]$, $[ZnL^{14}Cl_2]$, $[ZnL^{14}Cl_2]$ яркость и квантовый выход люминесценции значительно возрастают: $\varphi([ZnL^{14}I_2]) < 0.1\%$, $\varphi([ZnL^{14}Br_2]) = 1.6\%$, $\varphi([ZnL^{14}Cl_2]) = 6\%$, $\varphi([ZnL^{14}Cl_2]) = 23\%$. Эту тенденцию можно объяснить эффектом тяжёлого атома – переход к более легким галогенид-ионам уменьшает спин-орбитальное взаимодействие и безызлучательные потери через этот канал.

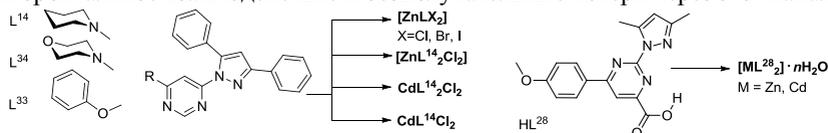


Рис. 8. Синтез комплексов цинка(II) и кадмия(II) с лигандом L^{14} .

Комплексы с 3,5-дизамещёнными производными 4*H*-1,2,4-триазол-4-амина

В этом разделе обсуждаются влияние заместителей в положениях 3 и 5 1,2,4-триазольного цикла на способ координации производных 1,2,4-триазола (Рис. 9). Обсуждаются строение, люминесцентные и магнитные свойства комплексов.

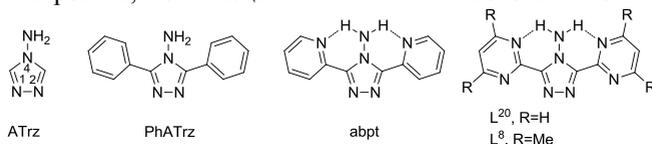


Рис. 9. Производные 4*H*-1,2,4-триазол-4-амина.

Внутримолекулярный перенос протона в комплексах Zn(II) и люминесценция

Органические соединения, содержащие внутримолекулярные водородные связи, являются одним из важных объектов исследования в координационной химии. После их депротонирования их анионы способны выступать в качестве хелатообразующих лигандов. Если водородная связь в органическом предшественнике является короткой и обеспечивает внутримолекулярный перенос протона в возбуждённом состоянии (ESIPT), то при комплексообразовании и депротонировании лиганда это обстоятельство ведёт либо к возникновению эмиссии комплекса с анионной формой органического (депротонированного) соединения, либо, если органический предшественник сам демонстрировал эмиссию, к её изменению. Действуя, в целом, в рамках такой стратегии, мы синтезировали ряд комплексов Zn(II) и Cd(II) с производными 2-(1*H*-имидазол-2-ил)пиридина. Комплексы обладают эмиссией в синей области спектра.

Нами были сделаны попытки синтеза комплексов Zn(II), которые содержали бы недепротонированную и координированную при этом к иону Zn²⁺ молекулу лиганда с короткой внутримолекулярной водородной связью. Синтез комплексов такого типа представляет интерес в связи с тем, что ESIPT приводит к сильному пространственному разделению HOMO и LUMO, что уменьшает энергетический зазор между синглетным состоянием S₁ и триплетным состоянием T₁ (E_{ST}) [2]. Небольшие значения E_{ST} (≤ 0.2 эВ или 19 кДж/моль) благоприятствуют реализации термически активированной замедленной флуоресценции (T₁ → S₁ → S₀) благодаря возможности термического заселения синглета S₁ из триплета T₁. Включение тяжёлого атома также способствует этому процессу. Несмотря на то, что ESIPT способствует уменьшению значений E_{ST} , до наших исследований в литературе было лишь две попытки создать флуорофоры, демонстрирующие TADF на основе систем с переносом протона [2,3]. Учитывая эти моменты, нам было интересно увидеть, к чему приведёт координация лиганда с короткой внутримолекулярной водородной связью к иону металла.

4-(1*H*-пирозол-1-ил)пиримидиновый остов показался нам привлекательным для решения этой задачи, поскольку наряду с “карманом” для бидентатно-циклической координации ионов металлов он имеет свободный, не задействованный в такой координации, атом азота в пиримидиновом цикле, который может выступать акцептором водородной связи. Введение 2-гидроксифенильной

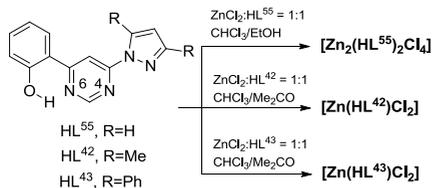


Рис. 10. Синтез комплексов цинка(II) с лигандами HL^{55} , HL^{42} , HL^{43} .

энергии возбуждения, что не имеет прецедентов для комплексов $\text{Zn}(\text{II})$ с N -донорными лигандами (Рис. 11). Это позволяет рассматривать эти комплексы как материалы, чувствительные к внешним воздействиям (stimuli-responsive materials), или «умные» материалы (smart materials). Детальные исследования кинетики люминесценции и квантовохимические расчёты указывают на быструю флуоресценцию, термически активированную замедленную флуоресценцию (TADF), фосфоресценцию и ESIPT (енол-кето) в этих комплексах (Рис. 12). Так, полоса эмиссии комплекса $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$ при 565 нм (Рис. 11) связана с быстрой флуоресценцией $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$ и термически активированной замедленной флуоресценцией $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$, тогда как полоса эмиссии при 640 нм (Рис. 11) соответствует фосфоресценции $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$. Термически активированная замедленная флуоресценция $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$ и фосфоресценция $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$ возбуждаются в диапазоне 240 – 530 нм, тогда как быстрая флуоресценция $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$ возбуждается светом гораздо более узкого спектрального диапазона 420 – 530 нм. Поэтому возбуждение в диапазоне длин волн 240 – 420 нм приводит к более высоколежащим возбуждённым состояниям, чем состояние S_1 (Рис. 12).

Наблюдаемые эффекты не связаны с примесями и фоторазложением комплексов. Результаты наших экспериментов (включая наблюдение эмиссии, зависящей от длины волны возбуждающего света, и спектров возбуждения люминесценции, зависящих от длины волны эмиссии, Рис. 11) могут означать нарушение правила Каши-Вавилова в исследованных нами комплексах. Соединения, нарушающие это правило, используют высоколежащие возбуждённые состояния ($n > 1$) для эмиссии или фотохимических реакций [4]. Гипотеза о нарушении правила Каши-Вавилова подтверждается результатами квантовохимических расчётов, согласно которым введение иона Zn^{2+} в структуру лиганда с короткой внутримолекулярной водородной связью ускоряет процессы интеркомбинационной конверсии $\text{S}_2^e \rightarrow \text{T}_2^e \rightarrow \text{T}_1^e$ и $\text{S}_2^e \rightarrow \text{T}_1^e$ (Рис. 12). Насколько нам известно, сочетание эмиссии, чувствительной к энергии возбуждения, термически активированной замедленной флуоресценции и внутримолекулярного переноса протона в возбуждённом состоянии наблюдается впервые и открывает новые возможности для создания новых типов люминесцентных материалов и сенсоров.

группы в положение 6 пиримидинового цикла позволило нам решить проблему синтеза комплексов, содержащих короткую внутримолекулярную водородную связь в структуре координированного лиганда (Рис. 10).

Координация молекул лигандов, содержащих короткую внутримолекулярную водородную связь $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ ($\text{O} \cdots \text{N} \approx 2.6 \text{ \AA}$) к ионам Zn^{2+} привела к наблюдению эмиссии, зависящей от

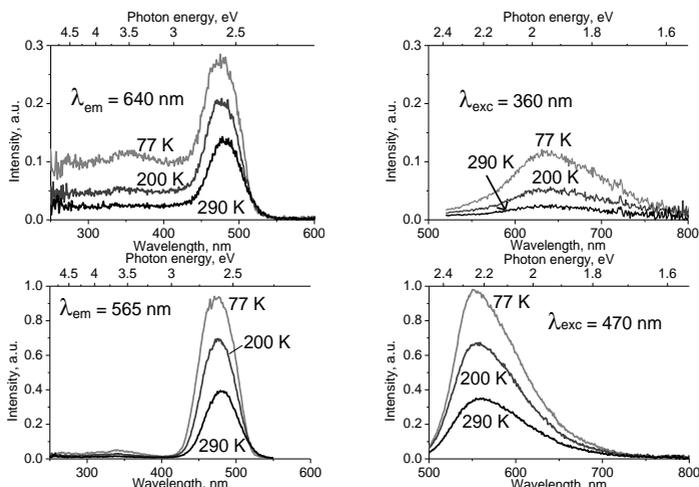


Рис. 11. Спектры возбуждения и эмиссии $[\text{Zn}(\text{HL}^{43})\text{Cl}_2]$ (компоненты 640 нм и 565 нм).

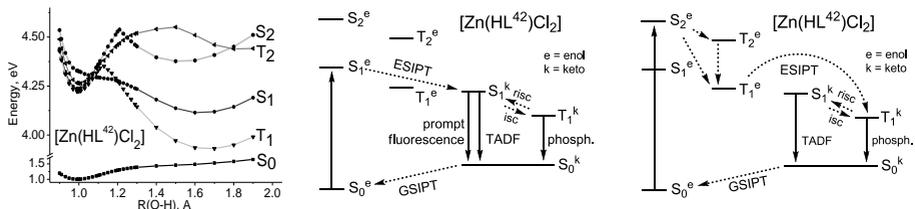


Рис. 12. Зависимость потенциальной энергии от расстояния О–Н и предполагаемый механизм люминесценции комплекса $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$.

Комплексы Fe(II) с гекса- и тетрадентатными лигандами

Поиск факторов, ответственных за контролируемое изменение характеристик спинового перехода, и объяснение причин, лежащих в их основе, значимы не только для понимания природы спинового перехода, но и как шаг в область более предсказуемого дизайна комплексов, демонстрирующих спиновый переход.

Среди факторов, влияющих на спиновый переход, относительно малоисследованным является такой тонкий фактор, как размер металлоцикла. Он оказывает сильное влияние на химические и физико-химические свойства координационных соединений. Мы проследили влияние перехода от пяти- к шестичленным металлоциклам на спиновый переход в комплексах Fe(II).

Комплексы железа(II) с лигандами Нр-DEPA, Нр-EPPA, Нру-DEPA и Нру-EPPA синтезировали в спиртовых средах (Рис. 13). Лиганды Нр-DEPA, Нр-EPPA отличаются от их аналогов двойной связью при двух атомах N в «лапках» молекул, что способствует стабилизации низкоспинового состояния.

Магнитные свойства одноядерных комплексов железа(II) с гексадентатными лигандами Нру-EPPA и Нру-DEPA были изучены в широком диапазоне температур – от 15 до 500К (Рис. 14). Для проверки того, насколько общими

являются обнаруженные эффекты, мы синтезировали комплексы с тремя анионами – BF_4^- , PF_6^- и ClO_4^- , что позволило нам сравнить их с комплексами $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})]_2$ ($\text{Hpy-DAPP} = \text{бис}[\text{N}-(2\text{-пиридилметил})\text{-3-аминопропил}](2\text{-пиридилметил})\text{амин}$, $\text{A} = \text{BF}_4^-$, PF_6^- и ClO_4^-), полученными Матузенко. При переходе в ряду Hpy-DAPP , Hpy-EPPA , Hpy-DEPA сжатие октаэдра FeN_6 усиливается, что приводит к увеличению поля лигандов в этом ряду и сдвигу спинового перехода к более высоким температурам (Рис. 14).

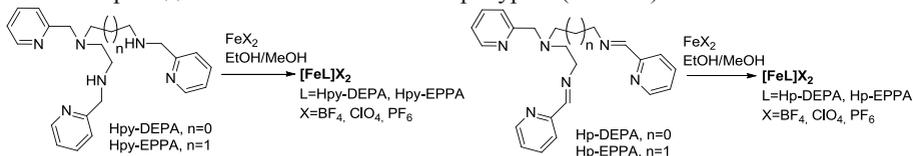


Рис. 13. Синтез комплексов железа(II) с гексадентатными лигандами.

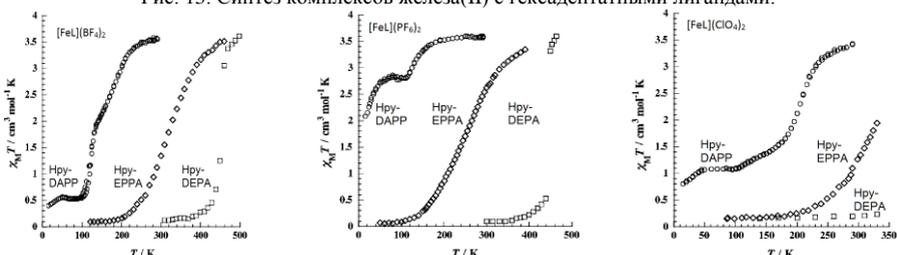


Рис. 14. Спиновый переход в комплексах железа с гексадентатными лигандами: $[\text{FeL}](\text{BF}_4)_2$ (слева), $[\text{FeL}](\text{PF}_6)_2$ (по центру), $[\text{FeL}](\text{ClO}_4)_2$ (справа); $\text{L} = \text{Hpy-DAPP}$, Hpy-EPPA , Hpy-DEPA .

Поля N,N,N,N -тетрадентатных лигандов недостаточно, чтобы вызвать спаривание электронов. Мы показали, что проблема синтеза комплексов железа(II) с тетрадентатными лигандами, демонстрирующих спиновый переход, может быть решена подбором вспомогательных бидентатных лигандов, обеспечивающих доастроение координационного узла до октаэдра FeN_6 (Рис. 15).

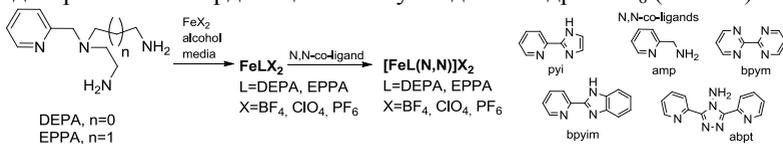


Рис. 15. Синтез разнолигандных комплексов $\text{Fe}(\text{II})$.

Комплексы $\text{Fe}(\text{II})$ с производными 4H-1,2,4-триазола

Комплексы $\text{Fe}(\text{II})$ с 4-R-1,2,4-триазолами (L) синтезировали по реакциям солей $\text{Fe}(\text{II})$ с триазольными лигандами в водных или водно-органических растворах (Рис. 16). Выделено два типа комплексов – комплексы стехиометрии $\text{Fe} : \text{L} = 1 : 3$ и $\text{Fe} : \text{L} = 1 : 2$. Спектроскопические данные, а также данные исследования магнитной восприимчивости полученных комплексов, согласуются с цепочно-полимерным строением комплексов стехиометрии $\text{Fe} : \text{L} = 1 : 3$. Комплексы стехиометрии $\text{Fe} : \text{L} = 1 : 2$ имеют, по-видимому, трёхъядерное или

двухъядерное строение. Поведение *i*PrTrz как лиганда значительно отличается от поведения EtTrz и PrTrz, поскольку соединения Fe(II) с *i*PrTrz имеют стехиометрию Fe : *i*PrTrz = 1 : 2. Видимо, изопропильная группа в положении 4 триазольного цикла препятствует росту полимерных цепочек.

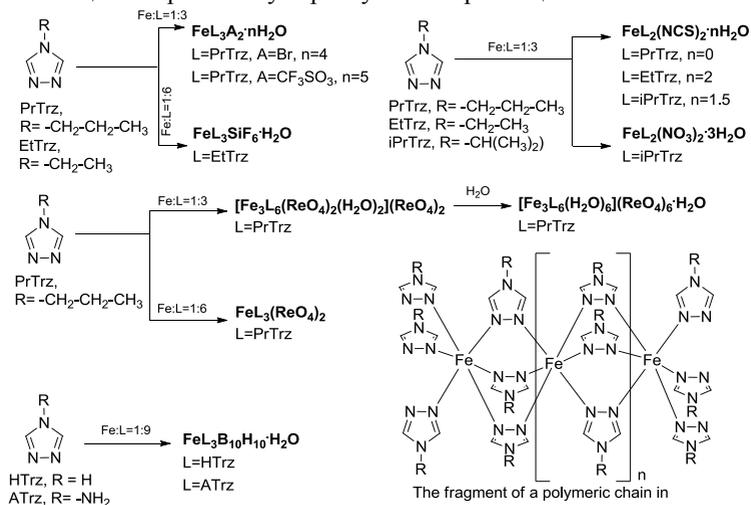


Рис. 16. Синтез комплексов с производными 4H-1,2,4-триазола.

Комплексы Fe(II) стехиометрии Fe : L = 1 : 3 демонстрируют спиновый переход (часто с гистерезисом, Рис. 17), комплексы стехиометрии Fe : L = 1 : 2 остаются, преимущественно, в высокоспиновом состоянии.

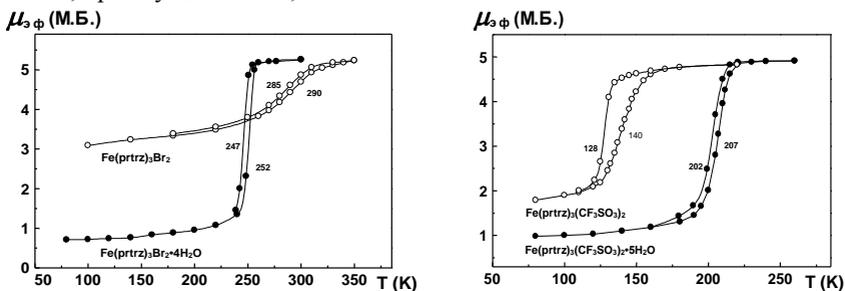


Рис. 17. Спиновый переход в комплексах $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2$ и $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Комплекс нитрата Fe(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом

Полимерный комплекс $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ATrz = 4-амино-1,2,4-триазол), один из самых известных комплексов в истории исследования спинового перехода, впервые был синтезирован и исследован в 1986 г Лавреновой и коллегами [5] и с тех пор стал одним из самых популярных комплексов, обла-

дающих спиновым переходом. Благодаря своим выдающимся свойствам он послужил прототипом для целого класса комплексов Fe(II) с триазолами.

Несмотря на многочисленные исследования свойств этого комплекса, вопрос о влиянии внешнесферных молекул воды на спиновый переход в этом соединении оставался до нашего исследования открытым. Кроме этого вопроса, открытым был и вопрос о кинетике переключения спинового состояния в этом комплексе. Кинетика переходов в области петли гистерезиса в полимерных комплексах Fe(II) с 1,2,4-триазолами до нашей работы исследована не была.

Исследования свойств этого комплекса позволили нам обнаружить сложную картину полиморфных и спиновых переходов в этом комплексе и сильную зависимость магнитных свойств от содержания молекул H₂O. Меняя содержание молекул H₂O, можно обратимо переключать режимы спинового перехода этого комплекса (Рис. 18). Этот комплекс может быть синтезирован в виде модификаций α-Fe(ATrz)₃(NO₃)₂·nH₂O (впервые получена Лавреновой и коллегами [5]) и β-Fe(ATrz)₃(NO₃)₂·nH₂O (впервые получена нами) (Рис. 19). Известна также фаза γ-Fe(ATrz)₃(NO₃)₂·2H₂O, но она была получена только в виде отдельного монокристалла [6]. Мы показали, что увеличение продолжительности старения осадка фазы α-Fe(ATrz)₃(NO₃)₂·nH₂O ведёт к уширению петли гистерезиса (Рис. 18).

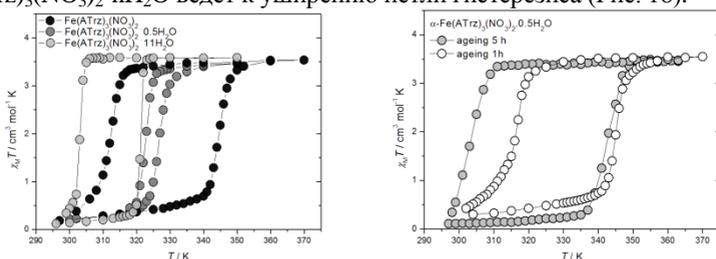


Рис. 18. Переключение режимов спинового перехода в системе Fe(ATrz)₃(NO₃)₂ – H₂O. Влияние условий синтеза фазы α-Fe(ATrz)₃(NO₃)₂·nH₂O на спиновый переход.

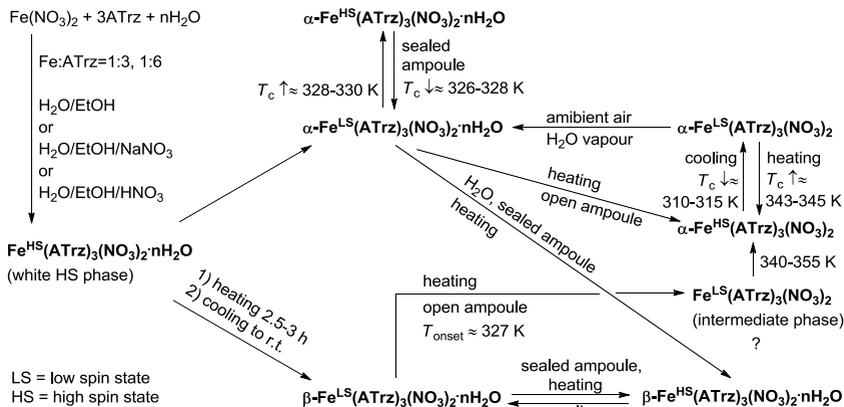


Рис. 19. Фазовые/спиновые переходы в системе Fe(ATrz)₃(NO₃)₂ – H₂O.

Внедрение комплекса Fe(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом в полимерную матрицу

Учитывая актуальность направления, связанного с возможным практическим применением комплексов, проявляющих спиновый переход, мы разработали метод внедрения комплекса $[\text{Fe}(\text{ATrz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в полистирол – доступный материал, который применяется, например, в пищевой промышленности. Композиты полистирол – $\alpha\text{-}[\text{Fe}(\text{ATrz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ могут быть получены в виде плёнок толщиной 10 – 20 мкм. Включение фазы $\alpha\text{-}[\text{Fe}(\text{ATrz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в пленки подтверждено различными методами.

При комнатной температуре плёнки диамагнитны (Рис. 20). Магнитные свойства плёнок чувствительны к условиям эксперимента. При термическом циклировании в вакууме плёнки демонстрируют спиновый переход с гистерезисом, при циклировании в запаянных ампулах – практически без гистерезиса. Такое поведение идентично поведению комплекса $\alpha\text{-}[\text{Fe}(\text{ATrz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Меняя условия термического циклирования (в вакууме или в запаянной ампуле) можно переключать режимы спинового перехода в плёнках. Плёнки обнаружили чувствительность к парам летучих кислот и аммиака и выраженное вапохромное поведение, а также термохромный эффект.

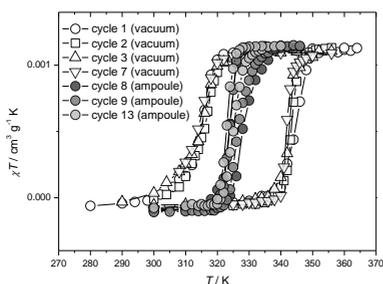


Рис. 20. Магнитные свойства плёнок полистирол – $\alpha\text{-}[\text{Fe}(\text{ATrz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Комплекс Fe(II) с 3,5-бис(пиримидин-2-ил)-4Н-1,2,4-триазол-4-амином

Введение 2-пиримидинильных групп в положения 3 и 5 гетероцикла молекулы 4-амино-1,2,4-триазола приводит к изменению бидентатно-мостиковой координации на бидентатно-циклическую. Комплексы Fe(II) с лигандом abpt (Рис. 9) демонстрируют спиновый переход. В свете этого нам было интересно выяснить, как скажется переход от 2-пиримидинильных групп в положениях 3 и 5 триазольного цикла к 2-пиримидинильным. Хотя пиримидин является более слабым σ -донором по сравнению с пиридином, что стабилизирует высокоспиновое состояние, его более выраженные π -электроноакцепторные свойства способствуют стабилизации низкоспинового состояния.

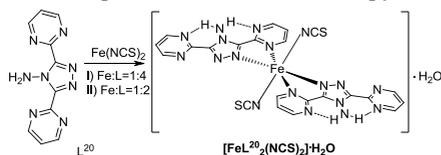


Рис. 21. Синтез и предполагаемое строение комплекса $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Комплекс $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ синтезировали по реакции тиоцианата железа(II) с лигандом L^{20} в метанольных растворах (Рис. 21). Совокупность спектральных данных свидетельствует о том, что координационный узел атома железа в комплексе $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ – искаженный октаэдр FeN_6 . Комплекс является высокоспиновым ($\mu_{\text{эф}} \sim 5.3$ М.Б.). Видимо, ослабление σ -донорных свойств при перехо-

данных свидетельствует о том, что координационный узел атома железа в комплексе $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ – искаженный октаэдр FeN_6 . Комплекс является высокоспиновым ($\mu_{\text{эф}} \sim 5.3$ М.Б.). Видимо, ослабление σ -донорных свойств при перехо-

де от лиганда абрт к лиганду L^{20} оказалось фактором, оказывающим наибольшее влияние на поле лигандов. Хотя нам не удалось получить комплекс Fe(II), проявляющий спиновый переход, с N,N-бидентатным лигандом L^{20} , включение пиримидинового цикла в молекулы N,N,N-тридентатных лигандов оказалось плодотворным шагом для синтеза комплексов, демонстрирующих спиновый переход. Наши подходы к решению проблемы слабого поля пиримидинового цикла обсуждаются в следующих разделах.

Комплексы Fe(II) с 2,4(6)-бис(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами

Одноядерные комплексы Fe(II) с 2,4(6)-бис(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами являются новым классом комплексов с N,N,N-тридентатными лигандами. Работа в этой области была нашим первым шагом к синтезу комплексов Fe(II), обладающих спиновым переходом, на основе тридентатных производных пиримидина. Начиная эту работу, мы были вдохновлены результатами Халкроу, который показал, что комплексы Fe(II) с N,N,N-тридентатными лигандами – 2,6-бис(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами, являются перспективными объектами для поиска спинового перехода [7]. Хотя пиримидин является более слабым σ -донором по сравнению с пиридином, что способствует стабилизации высокоспинового состояния, тот факт, что комплексы железа(II) с N,N,N-тридентатными лигандами на основе другого диазина – пиазина, 2,6-бис(пиразолил)пиазинами, демонстрируют спиновый переход [8], позволял надеяться на получение комплексов железа(II) с 2,4(6)-бис(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами, также демонстрирующих спиновый переход.

Комплексы Fe(II) с L^{21} , L^3 , L^{22} , L^7 и L^{45} синтезировали по реакциям солей Fe(II) с лигандами в спиртовых средах (Fe : L = 1 : 2) (Рис. 22). Если противоионами были такие анионы, как ClO_4^- , BF_4^- , $CF_3SO_3^-$, мы выделяли комплексы стехиометрии Fe : L = 1 : 2 – α -[FeL²¹]₂(ClO₄)₂·H₂O, β -[FeL²¹]₂(ClO₄)₂·H₂O, [FeL²¹]₂(BF₄)₂·H₂O, [FeL³]₂(ClO₄)₂·EtOH, [FeL³]₂(CF₃SO₃)₂, [FeL²²]₂(ClO₄)₂·H₂O, [FeL²²]₂(BF₄)₂·H₂O, [FeL⁴⁵]₂(ClO₄)₂·H₂O и [FeL⁷]₂(BF₄)₂·H₂O. Условия синтеза влияют на полиморфизм комплексов. Использование смеси MeOH/EtOH приводит к получению фазы α -[FeL²¹]₂(ClO₄)₂·H₂O, тогда как использование EtOH и *i*PrOH приводит к выделению фазы β -[FeL²¹]₂(ClO₄)₂·H₂O (Рис. 22). Попытки синтеза комплексов хлорида и тиоцианата железа(II), имеющих молярное соотношение Fe : L = 1 : 2, привели к выделению комплексов состава 1 : 1 – [FeL³Cl₂]·0.5H₂O, [FeL³(NCS)₂] и [FeL⁷Cl₂].

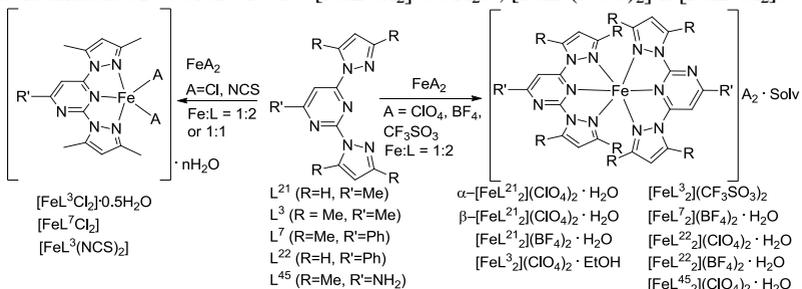


Рис. 22. Синтез комплексов железа(II) с лигандами L^{21} , L^3 , L^7 , L^{22} , L^{45} .

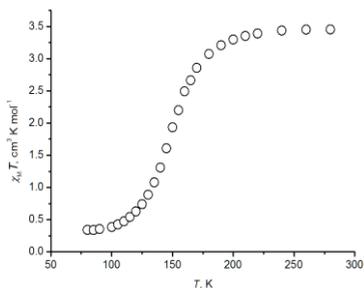


Рис. 23. Магнитные свойства комплекса α - $[\text{FeL}^{21}]_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2,4(6)-Бис(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидины оказались лигандами весьма слабого поля. Это приводит к реализации низкотемпературного спинового перехода (α - $[\text{FeL}^{21}]_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Рис. 23, $T_{1/2} \approx 150\text{K}$), $[\text{FeL}^{22}]_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $T_{1/2} \approx 120\text{K}$), либо к стабилизации высокоспинового состояния. Слабое поле лигандов иллюстрируется и тем фактом, что фаза α - $[\text{FeL}^{21}]_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ подвергается спиновому переходу, а фаза β - $[\text{FeL}^{21}]_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ остаётся высокоспиновой.

Полиморфизм и спиновый переход в системе $[\text{FeL}^{23}]_2(\text{BF}_4)_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{EtOH}$ ($\text{L}^{23} = 2$ -пиридин-2-ил)-4-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-метилпиримидин)

Поскольку 2,4(6)-бис(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидины проявляют слабое поле лигандов, мы решили провести замену одного пиразольного цикла в лигандном остове на фрагмент, имеющий более сильное поле лигандов, а именно, на пиридиновую группу. Мы полагали, что она будет стабилизировать низкоспиновое состояние и позволит сдвинуть спиновый переход к более высоким температурам.

Комплекс $[\text{FeL}^{23}]_2(\text{BF}_4)_2$ (**1**) может быть получен в виде низкоспиновых (**LS**) фаз α - $1^{\text{LS}} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $1^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и β - $1^{\text{LS}} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 24).

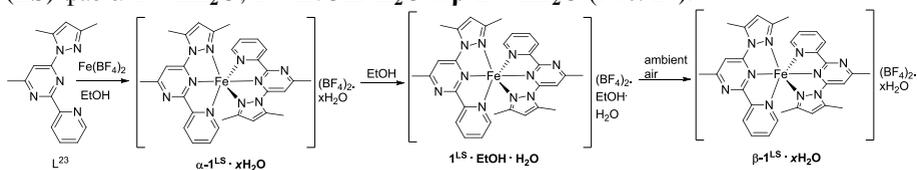


Рис. 24. Синтез фаз α - $1^{\text{LS}} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $1^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и β - $1^{\text{LS}} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Основные фазы в системе $[\text{FeL}^{23}]_2(\text{BF}_4)_2 - \text{EtOH} - \text{H}_2\text{O}$ и их превращения показаны на рисунке 25. В первом термическом цикле в запаянных ампулах исходные фазы α - $1^{\text{LS}} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $1^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и β - $1^{\text{LS}} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ теряют молекулы кристаллизационного растворителя и превращаются в фазу $1^{\text{A/LS}}$ (молекулы этанола и воды остаются в ампуле). При нагревании эта фаза претерпевает обратимый и резкий спиновый переход, превращаясь в высокоспиновую (**HS**) фазу $1^{\text{A/HS}}$. Для фазы β - $1^{\text{LS}} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ превращение в фазу $1^{\text{A/LS}}$ протекает через образование промежуточной фазы 1^{D} , которая демонстрирует плавный спиновый переход $1^{\text{D/LS}} \leftrightarrow 1^{\text{D/HS}}$ (фаза 1^{D} и её смеси с фазой $1^{\text{A/LS}}$ детектируются методом рентгенофазового анализа). Выдерживание фаз $1^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и β - $1^{\text{LS}} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в парах EtOH с последующим термическим циклированием в запаянных ампулах ведёт к образованию фазы $1^{\text{E/LS}} \cdot y\text{EtOH} \cdot z\text{H}_2\text{O}$, которая обратимо переходит в высокоспиновую фазу $1^{\text{E/HS}}$ при нагревании (переход сопровождается термическим гистерезисом и связан с обратимой десорбцией/сорбцией молекул кристаллизационного растворителя). Фазы $1^{\text{A/LS}}$ и $1^{\text{E/LS}} \cdot y\text{EtOH} \cdot z\text{H}_2\text{O}$, демонстри-

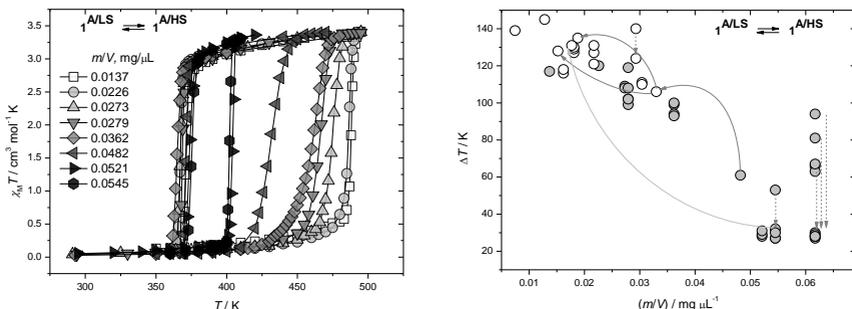


Рис. 26. Спиновый переход $1^{A/LS} \leftrightarrow 1^{A/HS}$ и зависимость ширины петли гистерезиса от m/V .

Комплексы Fe(II) с изомерными N,N,N-тридентатными лигандами

Положение атомов N в пиримидиновом цикле предоставляет редкую возможность исследовать влияние изомерии лиганда на спиновый переход благодаря неэквивалентности положений 2 и 4(6) пиримидинового цикла. При неравнозначных заместителях в положениях 2 и 4(6) пиримидинового цикла возникает возможность «фокировки» этих заместителей, что позволяет синтезировать изомерные лиганды. Поскольку некоторые модификации комплекса Fe(II) с L^{23} демонстрируют выдающиеся характеристики спинового перехода, мы заинтересовались возможностью синтеза аналогичных комплексов с изомерным лигандом $i-L^{23}$. В особенности, мы были заинтересованы в получении ответа на вопрос, какой характер будет иметь спиновый переход в комплексе с этим изомерным лигандом и будет ли при этом наблюдаться термический гистерезис.

В противоположность системе $Fe(BF_4)_2 - L^{23} - EtOH - H_2O$, в системе с

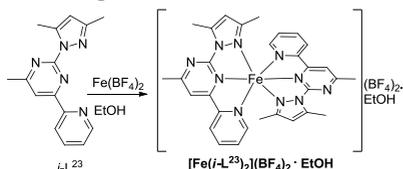


Рис. 27. Синтез $[Fe(i-L^{23})_2](BF_4)_2 \cdot EtOH$.

изомерным лигандом $Fe(BF_4)_2 - i-L^{23} - EtOH - H_2O$ мы не наблюдали образования полиморфных или сольватоморфных модификаций. Во всех случаях выделяется только фаза $[Fe(i-L^{23})_2](BF_4)_2 \cdot EtOH$ ($2^{LS} \cdot EtOH$) (Рис. 27). Магнитные свойства комплекса $2^{LS} \cdot EtOH$ аналогичны таковым для $1^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$ (Рис. 28).

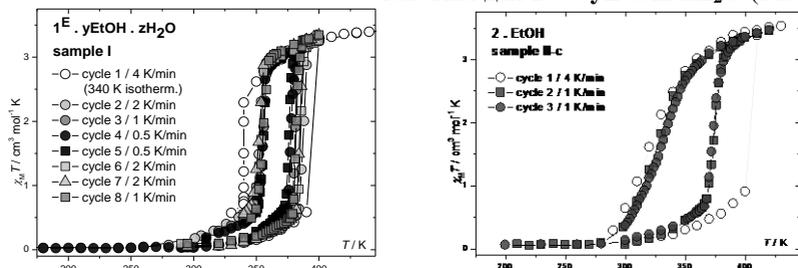


Рис. 28. Спиновый переход в комплексах $1^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$ и $2^{LS} \cdot EtOH$.

Влияние заместителей в лигандном остоле на спиновый переход

Мы исследовали замену метильной группы на аминогруппу в положении 6(4) пиримидинового цикла, а также атомов Н в положениях 3,5 пиразольного цикла на метильные группы, и влияние этой замены на спиновый переход (Рис. 29).

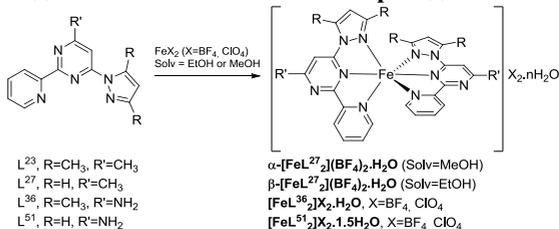


Рис. 29. Синтез комплексов Fe(II) с лигандами L²⁷, L⁵¹, L³⁶.

Результаты исследования спинового перехода в твёрдой фазе указывают на тенденцию к стабилизации низкоспинового состояния при переходе от лигандов L⁵¹ и L³⁶, содержащих аминогруппу в положении 6 пиримидинового цикла, к лигандам L²⁷ и L²³, содержащим метильную группу в этом положении (Рис. 30).

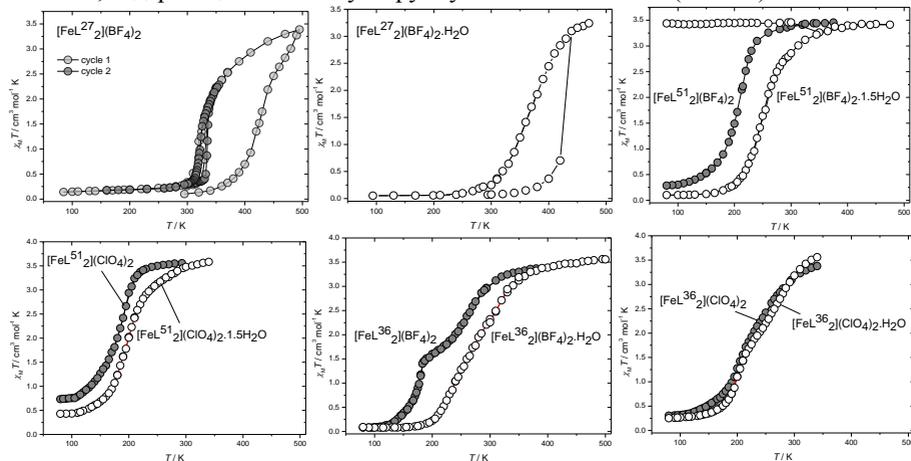


Рис. 30. Магнитные свойства твёрдых фаз комплексов Fe(II) с лигандами L²⁷, L⁵¹, L³⁶.

Исследование спинового перехода в растворах более информативно о влиянии заместителей на спиновое состояние. Наблюдается тенденция к возрастанию температуры спинового перехода в комплексах Fe(II) в следующем ряду растворителей: (CD₃)₂CO < CD₃CN < D₂O (Рис. 31). В этом же ряду возрастает диэлектрическая проницаемость растворителя ($\epsilon = 20.7 < \epsilon = 38.8 < \epsilon = 80.4$) и параметр Камлета-Тафта α ($\alpha = 0.08 < \alpha = 0.19 < \alpha = 1.17$), характеризующий способность растворителей выступать донорами водородной связи. Мы полагаем, что усиление способности молекул растворителя образовывать вокруг иона [FeL₂]²⁺ сетку водородных связей и эффективно инкапсулировать его приводит к сжатию октаэдра FeN₆, стабилизации низкоспинового состояния и к росту температуры перехода. В каждом растворителе оценка температуры T_{1/2} возрастает в ряду L⁵¹ < L³⁶ < L²⁷ < L²³. Это свидетельствует о росте силы поля лигандов в ряду L⁵¹ < L³⁶ < L²⁷ < L²³.

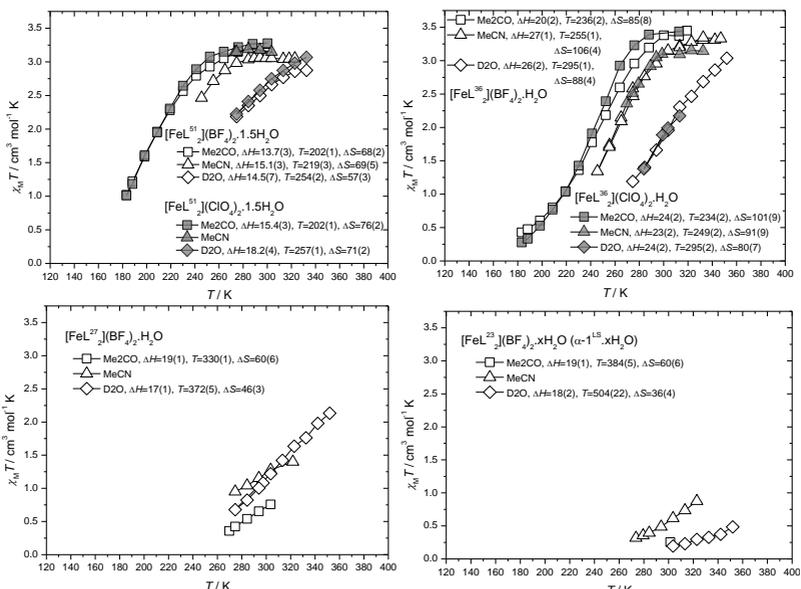


Рис. 31. Магнитные свойства комплексов Fe(III) с лигандами L^{51} , L^{36} , L^{27} , L^{23} в растворах. Приводятся оценки ΔH (кДж/моль), $T_{1/2}$ (К) и ΔS (Дж/(моль·К)).

Полученную тенденцию можно объяснить следующим образом. Аминогруппа в положении 6 пиримидинового цикла обладает сильным π -электронодонорным влиянием, которое стабилизирует высокоспиновое состояние. Метильная группа в положении 6 пиримидинового цикла является слабым σ -донором, поэтому её замена на аминогруппу приводит к понижению температуры спинового перехода. Замена атомов Н на метильные группы в положениях 3 и 5 пиразольного цикла способствуют увеличению температуры перехода в связи с упомянутым выше σ -электронодонорным влиянием метильных групп. Результаты исследования магнитных свойств комплексов Fe(II) с N,N,N-тридентатными лигандами позволяют расположить их в следующий ряд по возрастанию силы поля лигандов (Рис. 32).

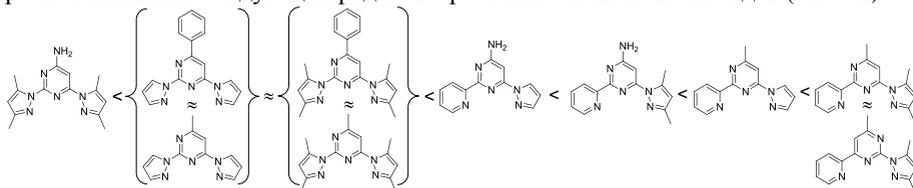


Рис. 32. Тридентатные лиганды, расположенные в ряд по возрастанию силы поля лигандов.

Кинетика спинового перехода

Причины возникновения спиновых переходов с гистерезисом связываются с высокими барьерами, разделяющими спиновые состояния [9]. Модель Сликхтера-Дрикамера, хотя и предсказывает наличие барьеров при условии сильных коопера-

тивных взаимодействий в структуре, приводит к низким оценкам их высоты [9]. До наших работ в литературе отсутствовали экспериментальные попытки оценить высоту этих барьеров. Кроме этого, мало было известно о кинетике переключения спиновых состояний в области термического гистерезиса [9]. При этом исследование переключения спинового состояния в области гистерезиса важно даже в самом простом варианте, когда определяется лишь время протекания процесса на определённую глубину при определённой температуре без какого-либо анализа полученных данных [9]. Более глубокие исследования могут включать определение вида кинетики процесса и оценку кинетических параметров. Полученные оценки могут использоваться как эффективные параметры для предсказания скорости процесса при разных температурах даже без их интерпретации.

Впервые исследована кинетика перехода из низкоспинового состояния в высокоспиновое. Одноядерные комплексы (1^{ALS} , $1^{ELS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$, $2^{LS} \cdot EtOH$) демонстрируют сигмоидальную кинетику перехода, что свидетельствует о сильных кооперативных взаимодействиях между ионами Fe^{2+} , тогда как полимерные комплексы ($\alpha-Fe(ATrz)_3(NO_3)_2$, $\alpha-Fe(ATrz)_3(NO_3)_2 \cdot nH_2O$) – замедляющуюся кинетику. Наиболее адекватное моделирование кинетических кривых достигается в рамках модели Авраами (нуклеация и рост: 1^{ALS}), модели Прауга-Томпкина (автокатализ: $1^{ELS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$, $2^{LS} \cdot EtOH$) и моделей n -го порядка ($\alpha-Fe(ATrz)_3(NO_3)_2$, $\alpha-Fe(ATrz)_3(NO_3)_2 \cdot nH_2O$). Кинетика перехода из высокоспинового состояния в низкоспиновое в области петли гистерезиса не зависит от типа комплекса (одноядерный или многоядерный), но зависит от наличия и содержания молекул растворителей в исследуемой системе – при малых содержаниях наблюдается замедляющаяся кинетика, при высоких – сигмоидальная. Впервые оценена энергия активации перехода из низкоспинового состояния в высокоспиновое (Рис. 33). Для спинового перехода $1^{ALS} \leftrightarrow 1^{AHS}$ найдена зависимость ширины петли гистерезиса от энергии активации перехода $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$ – чем больше энергия активации, тем шире петля термического гистерезиса и тем в меньшей степени она зависит от скорости термического циклирования (Рис. 33). Эта тенденция качественно подтверждает гипотезу о связи термического гистерезиса с высокими барьерами, разделяющими спиновые состояния [9].

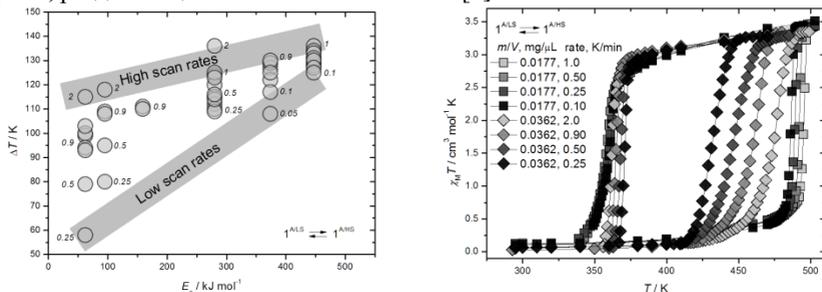


Рис. 33. Термический гистерезис $1^{ALS} \leftrightarrow 1^{AHS}$ как функция скорости термического циклирования (курсив возле точек, К/мин) и энергии активации. Петля гистерезиса $1^{ALS} \leftrightarrow 1^{AHS}$ как функция скорости термического циклирования для образцов с $m/V = 0.0177$ и 0.0362 мг/мкл.

В *заключении* диссертации излагаются итоги исследования и перспективы разработки темы, связанные с синтезом комплексов металлов с изомерными лигандами на основе пиримидина с целью исследования влияния изомерии на люминесценцию (в том числе с переносом протона) и спиновый переход.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Проведены систематические исследования в области координационной химии железа(II), меди(I), меди(I,II), меди(II), цинка(II) и кадмия(II) с полидентатными лигандами – производными азолов и азинов и разработаны методики синтеза порядка 150 новых комплексных соединений. Исследовано влияние строения молекул лигандов (включая изомерию молекул лигандов и возможность образования короткой внутримолекулярной водородной связи) и условий синтеза (включая термическое циклирование) на состав, строение, полиморфизм и сольватоморфизм комплексов, их люминесцентные и магнитные свойства.

1) Продемонстрирован синтетический потенциал лигандов – производных пиримидина, для синтеза комплексов, обладающих люминесценцией, чувствительной к изменению внешних условий, и комплексов, подвергающихся спиновому переходу:

– разработан подход к синтезу принципиально нового класса комплексов цинка(II) с лигандами – производными пиримидина, содержащими короткую внутримолекулярную водородную связь $O-H \cdots N$ ($O \cdots N \approx 2.6 \text{ \AA}$) и обладающих эмиссией, зависящей от энергии возбуждающих квантов;

– разработаны подходы к настройке поля лигандов – производных пиримидина и подходы к синтезу новых классов комплексов железа(II) с этими лигандами, демонстрирующих спиновый переход в твёрдой фазе и в растворах, получены комплексы железа(II), показывающие кооперативный спиновый переход с гистерезисом, в том числе с гигантским термическим гистерезисом шириной до 150K.

2) Обнаружено, что реакции солей меди(I) и меди(II) с пиразолилпиримидиновыми лигандами приводят к выделению комплексов меди(I), меди(I,II) и меди(II), имеющих одно-, двух-, олиго- и полиядерное строение за счёт мостиковой функции как анионов, так и пиразолилпиримидиновых лигандов.

– Комплексы бромиды меди(II) с пиразолилпиримидинами склонны к реакциям самоокисления-самовосстановления, протекающим как с бромированием π -электроноизбыточного фрагмента молекулы лиганда – пиразольного цикла (в случае наличия метильных групп в положениях 3,5 пиразольного цикла), так и без бромирования (в случае наличия более объёмных заместителей – фенильных групп – в этих положениях).

– Установлено, что уменьшение искажения тетраэдрического координационного узла комплексов меди(I) приводит к увеличению яркости эмиссии и росту квантового выхода. Показано, что в сериях однотипных комплексов замена координированного галогенидного аниона в ряду $Cl^- - Br^- - I^-$ приводит к смещению максимума эмиссии в коротковолновую область и росту квантового

выхода. Обнаружено, что переход от мономерного комплекса меди(I) к димерному с коротким расстоянием $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ ($\approx 2.5 \text{ \AA}$) приводит к увеличению квантового выхода люминесценции.

– Показана принципиальная возможность применения одноядерных разнолигандных комплексов меди(I) с пирозолилпиримидиновыми лигандами как светоизлучающих компонентов электролюминесцентных устройств.

3) Определено, что комплексы цинка(II) и кадмия(II) с производными пиридина, содержащими заместители, не способные к образованию короткой внутримолекулярной водородной связи, проявляют люминесценцию в синей области спектра, обусловленную внутримолекулярными переходами; замена таких заместителей на гидроксифенильную группу, образующую короткую внутримолекулярную водородную связь $\text{O}\cdots\text{N}$ ($\text{O}\cdots\text{N} \approx 2.6 \text{ \AA}$) в комплексах цинка(II), приводит к эмиссии, зависящей от длины волны возбуждающего света, что не имеет прецедентов для комплексов цинка(II). Установлено, что эмиссия, зависящая от длины волны возбуждающего света, связана с термически активированной замедленной флуоресценцией, внутримолекулярным переносом протона в возбуждённом состоянии и, по-видимому, с нарушением правила Каши-Вавилова, что наблюдается впервые и открывает новые возможности для синтеза люминесцирующих материалов, обладающих повышенным откликом на изменение внешних условий.

4) Исследовано влияние условий синтеза и условий термического циклирования, в том числе наличия и содержания молекул растворителей (H_2O , EtOH) в исследуемой системе, на образование полиморфных и сольватоморфных модификаций комплексов железа(II) и переходы между ними.

– Показано, что варьирование содержания молекул растворителей в исследуемой системе приводит как к получению различных поли- и сольватоморфных модификаций одного и того же комплекса, что позволяет рассматривать термическое циклирование как новый препаративный метод синтеза таких фаз, так и к сильному изменению ширины петли термического гистерезиса для одной и той же кристаллической фазы.

– Обнаружена зависимость характера спинового перехода в классическом полимерном комплексе нитрата железа(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом от условий синтеза: показано, что увеличение продолжительности старения осадка комплекса приводит к уширению петли термического гистерезиса; определены условия синтеза новой сольватоморфной модификации этого комплекса.

5) Определены факторы, контролирующие спиновое состояние железа(II) и температуру спинового перехода для комплексов железа(II) с би-, три- и полидентатными лигандами. Переход от пиридинных аналогов к пиримидиновым ослабляет поле лигандов и приводит к получению высокоспиновых комплексов или комплексов, проявляющих спиновый переход при низких температурах. Найдены пути повышения температуры спинового перехода в комплексах с лигандами – производными пиридина и полидентатными хелатообразующими лигандами. Замещение пирозолильной группы на пиридинную

в N,N,N-тридентатных лигандах с центральным пиримидиновым циклом, а также уменьшение размеров металлоцикла в комплексах с полидентатными лигандами, приводит к усилению поля лигандов и сдвигу спинового перехода в область комнатных и более высоких температур. Исследовано влияние изомерии N-донорных лигандов на состав, строение и магнитные свойства комплексов железа(II). Впервые обнаружен кооперативный спиновый переход с термическим гистерезисом в комплексах железа(II) с изомерными N,N,N-тридентатными лигандами, что открывает новые возможности для синтеза комплексов, проявляющих кооперативный спиновый переход.

6) Выявлен характер влияния заместителей в лигандном остове на спиновое состояние и температуру спинового перехода в комплексах железа(II) в комплексах с N,N,N-тридентатными лигандами – производными пиримидина. Установлено, что введение аминогруппы в положение 6 пиримидинового цикла стабилизирует высокоспиновое состояние комплексов за счёт π-электронодонорного эффекта, тогда как введение метильной группы – низкоспиновое за счёт слабого σ-электронодонорного эффекта, что позволяет сдвигать спиновый переход в высокотемпературную область. Введение метильных групп в положения 3,5 пиразольного цикла способствует стабилизации низкоспинового состояния по сравнению с незамещённой пиразолильной группой благодаря σ-электронодонорному эффекту.

7) Впервые исследована кинетика перехода из низкоспинового состояния в высокоспиновое для одноядерных и полимерных комплексов железа(II), определены её основные типы (замедляющаяся и сигмоидальная) и модели, получены значения кинетических параметров. Обнаружено, что одноядерные комплексы железа(II) демонстрируют сигмоидальную кинетику перехода, что свидетельствует о сильных кооперативных взаимодействиях между ионами Fe^{2+} , тогда как полимерные комплексы демонстрируют замедляющуюся кинетику. Показана возможность определения типа кинетики и модели перехода из низкоспинового состояния в высокоспиновое при анализе кинетических данных, получаемых в неизотермических условиях. Кинетика перехода из высокоспинового состояния в низкоспиновое в области петли гистерезиса не зависит от типа комплекса (одноядерный или многоядерный), но зависит от наличия и содержания молекул растворителей в исследуемой системе – при малых содержаниях наблюдается замедляющаяся кинетика, при высоких – сигмоидальная.

8) Предложены подходы к экспериментальной оценке энергии активации перехода из низкоспинового состояния в высокоспиновое, основывающиеся на мониторинге и анализе кинетики спинового перехода как в изотермическом, так и в неизотермическом режиме. Впервые оценена энергия активации перехода из низкоспинового состояния в высокоспиновое и получено первое экспериментальное подтверждение гипотезы, что термический гистерезис в комплексах железа(II) связан с высокими активационными барьерами, намного превышающими барьеры между низкоспиновым и высокоспиновым состояниями, получаемые в рамках модели Слехтера-Дрикамера и экспериментально оцениваемые энергии активации

перехода из световозбуждённого высокоспинового состояния в низкоспиновое. Впервые показано, что в ряду аналогичных систем на основе одноядерного комплекса железа(II), проявляющего спиновый переход, ширина петли гистерезиса увеличивается при увеличении энергии активации.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

- 1) Бушуев М.Б., Лавренова Л.Г., Икорский В.Н., Шведенков Ю.Г., Варнек В.А., Шелудякова Л.А., Ларионов С.В. Синтез и исследование координационных соединений железа(II) с 4-R-1,2,4-триазолами (R=этил, пропил, изопропил) // Коорд. химия. 2004. Т.30. № 4. С. 305-311.
- 2) Березовский Г.А., Бушуев М.Б., Лавренова Л.Г. Термодинамические свойства комплексов $\text{Fe}(\text{PrTrz})_2\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{PrTrz})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (PrTrz = 4-пропил-1,2,4-триазол) // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 11. С. 1939-1943.
- 3) Peresykina E.V., Bushuev M.B., Virovets A.V., Krivopalov V.P., Lavrenova L.G., Larionov S.V. Three differently coloured concomitant polymorphs: synthesis, structure and packing analysis of (4-(3',5'-dimethyl-1H-pyrazol-1'-yl)-6-methyl-2-phenylpyrimidine)dichlorocopper(II) // Acta Cryst. 2005. B61. P. 164-173.
- 4) Бушуев М.Б., Кривопалов В.П., Семиколенова Н.В., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Шелудякова Л.А., Лавренова Л.Г., Захаров В.А., Ларионов С.В. Синтез и структура координационных соединений меди(II), меди(I) с 2-(3,5-дифенил-1H-пиразол-1-ил)-4,6-дифенилпиримидином. Каталитическая активность соединений меди(II) в реакции полимеризации этилена // Коорд. химия. 2006. Т. 32. № 3. С. 208-216.
- 5) Бушуев М.Б., Вировец А.В., Наумов Д.Ю., Шведенков Ю.Г., Шелудякова Л.А., Елохина В.Н., Богуславский Е.Г., Лавренова Л.Г. Синтез и исследование координационных соединений меди(II) и кобальта(II) с 3,5-дифенил-4-амино-1,2,4-триазолом // Коорд. химия. 2006. Т. 32. № 5. С. 323-335.
- 6) Bushuev M.B., Jeanneau E., Luneau D., Matouzenko G.S. Spin Crossover in a Mononuclear Compound $[\text{Fe}(\text{EPPA})(\text{bpy})](\text{ClO}_4)_2$ (EPPA = N-(2-aminoethyl)-N-(3-aminopropyl)-2-(aminomethyl)pyridine, bpy = 2,2'-Bipyrimidine): Synthesis, Structure, and Magnetic Properties // Inorg. Chim. Acta. 2007. V. 360. N 5. P. 1639-1644.
- 7) Бушуев М.Б., Лавренова Л.Г., Шведенков Ю.Г., Вировец А.В., Шелудякова Л.А., Ларионов С.В. Синтез и исследование комплексов перрената железа(II) с 4-пропил-1,2,4-триазолом, обладающих спиновым переходом ${}^1\text{A}_1 \Leftrightarrow {}^5\text{T}_2$ // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 1. С. 51-56.
- 8) Бушуев М.Б., Кривопалов В.П., Семиколенова Н.В., Шведенков Ю.Г., Шелудякова Л.А., Москаленко Г.Г., Лавренова Л.Г., Захаров В.А., Ларионов С.В. Синтез координационных соединений меди(II) с 4,6-бис(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)пиримидином, 4-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-6-(3,5-дифенил-1H-пиразол-1-ил)пиримидином и их каталитическая активность в реакции полимеризации этилена // Коорд. химия. 2007. Т. 33. № 8. С. 612-617.

- 9) Бушуев М.Б., Лавренова Л.Г., Шведенков Ю.Г., Варнек В.А., Шелудякова Л.А., Волков В.В., Ларионов С.В. Комплексы $\text{Fe}(\text{HTrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{Trz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{HTrz} = 1,2,4\text{-триазол}$, $\text{NH}_2\text{Trz} = 4\text{-амино-}1,2,4\text{-триазол}$). Спиновый переход ${}^1\text{A}_1 \leftrightarrow {}^5\text{T}_2$ в комплексе $\text{Fe}(\text{HTrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ // Коорд. химия. 2008. Т. 34. № 3. С. 195-199.
- 10) Berezovskii G.A., Bushuev M.B., Pishchur D.P., Lavrenova L.G. Heat capacity of polynuclear $\text{Fe}(\text{HTrz})_3(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\text{H}_2\text{O}$ and trinuclear $[\text{Fe}_3(\text{PrTrz})_6(\text{ReO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$ complexes ($\text{HTrz} = 1,2,4\text{-triazole}$, $\text{PrTrz} = 4\text{-propyl-}1,2,4\text{-triazole}$) manifesting ${}^1\text{A}_1 \leftrightarrow {}^5\text{T}_2$ spin transition // J. Therm. Anal. Cal. 2008. V. 93. N 3. P. 999-1002.
- 11) Matouzenko G.S., Borshch S.A., Jeanneau E., Bushuev M.B. Spin Crossover in a Family of Iron(II) Complexes with Hexadentate ligands: Ligand Strain as a Factor Determining the Transition Temperature // Chem. – Eur. J. 2009. V. 15. № 5. P. 1252-1260.
- 12) Бушуев М.Б., Кривопалов В.П., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Шведенков Ю.Г., Шелудякова Л.А., Семиколонова Н.В., Захаров В.А., Ларионов С.В. Синтез, строение и свойства координационных соединений галогенидов меди(II) и кобальта(II) с 4-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-6-метил-2-фенилпиримидином // Коорд. химия. 2009. Т. 35. № 8. С. 606-617.
- 13) Bushuev M.B., Krivopalov V.P., Pervukhina N.V., Naumov D.Yu., Moskalenko G.G., Vinogradova K.A., Sheludyakova L.A., Larionov S.V. Copper(II) complexes based on a new chelating 4-(3,5-diphenyl-1H-pyrazol-1-yl)-6-(piperidin-1-yl)pyrimidine ligand: Synthesis and crystal structures. Lone pair- π , C-H $\cdots\pi$, π - π and C-H $\cdots\text{A}$ (A = N, Cl) non-covalent interactions // Inorg. Chim. Acta. 2010. V. 363. № 7. P. 1547-1555.
- 14) Бушуев М.Б., Кривопалов В.П., Далецкий В.А., Варнек В.А., Шелудякова Л.А., Юшина И.В., Шкурко О.П. Высокоспиновый комплекс $[\text{FeL}_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (L = 3,5-ди(пиримидин-2-ил)-4H-1,2,4-триазол-4-амин. Синтез и свойства // Журн. общей химии. 2010. Т. 80. № 8. С. 1391-1397.
- 15) Кривопалов В.П., Бушуев М.Б., Гатилов Ю.В., Шкурко О.П. Синтез симметричных ди(пиримидин-2-ил)-1,2,4-триазолов и ди(пиримидин-2-ил)-1,2,4,5-тетразинов // Изв. Акад. наук, Сер. хим. 2010. Т. 59. № 9. С. 1760-1768.
- 16) Bushuev M.B., Peresypkina E.V., Krivopalov V.P., Virovets A.V., Lavrenova L.G., Shkurko O.P. Synthesis of copper(II) complexes with 3,5-bis(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-4H-1,2,4-triazol-4-amine (L). Molecular and crystal structures of L and $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Cl}_4]\cdot 2\text{MeCN}$ // Inorg. Chim. Acta. 2011. V. 365. № 1. P. 384-390.
- 17) Bushuev M.B., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Pervukhina N.V., Naumov D.Yu., Rakhmanova M.I. Zinc(II) and cadmium(II) complexes based on 2-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-6-(4-methoxyphenyl)pyrimidine-4-carboxylic acid: synthesis, structure, luminescence // Inorg. Chem. Commun. 2011. V. 14. N 5. P. 749-752.
- 18) Bushuev M.B., Vinogradova K.A., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Pervukhina N.V., Naumov D.Yu., Rakhmanova M.I., Uskov E.M., Sheludyakova L.A., Alekseev A.V., Larionov S.V. Zinc(II) and cadmium(II) complexes based on 4-(3,5-

diphenyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-6-(piperidin-1-yl)pyrimidine (L): Synthesis, structure, luminescence. Double lone pair- π interactions in the structure of ZnL_2Cl_2 // Inorg. Chim. Acta. 2011. V. 371. N 1. P. 88-94.

19) Bushuev M.B., Krivopalov V.P., Lider E.V., Semikolenova N.V., Pervukhina N.V., Naumov D.Yu., Lavrenova L.G., Zakharov V.A., Larionov S.V. Copper(II) complexes with 4-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-2-methyl-6-phenylpyrimidine: Syntheses, crystal structures and catalytic activity in ethylene polymerization // Polyhedron. 2012. V. 31. № 1. P. 235-240.

20) Bushuev M.B., Gatilov Yu.V., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B. Copper(II) complex with 6-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-2-(pyridin-2-yl)pyrimidin-4-amine: synthesis, crystal structure and electronic spectroscopy // J. Coord. Chem. 2012. V. 65. N 3. P. 550-558.

21) Vinogradova K.A., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Pervukhina N.V., Naumov D.Yu., Sheludyakova L.A., Bushuev M.B. Copper(II) and copper(I) tetrafluoroborate complexes with 4-(3,5-diphenyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-6-(piperidin-1-yl)pyrimidine (L): synthesis, structures and luminescence // Inorg. Chim. Acta. 2012. V. 386. P. 116-121.

22) Bushuev M.B., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Daletsky V.A., Berezovskii G.A., Sheludyakova L.A., Varnek V.A. Spin crossover complex $[FeL^1_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ ($L^1 = 4$ -methyl-2,6-bis(1*H*-pyrazol-1-yl)pyrimidine): Synthesis and properties // Polyhedron. 2012. V. 43. N 1. P. 81-88.

23) Бушуев М.Б., Селиванов Б.А., Первухина Н.В., Наумов Д.Ю., Рахманова М.И., Шелудякова Л.А., Тихонов А.Я., Ларионов С.В. Люминесцирующие комплексы цинка(II) и кадмия(II) на основе 2-(4,5-диметил-1*H*-имидазол-2-ил)пиридина и 2-(1-гидрокси-4,5-диметил-1*H*-имидазол-2-ил)пиридина // Журн. общей химии. 2012. Т. 82. № 11. С. 1870-1879.

24) Bushuev M.B., Gatilov Yu.V., Nikolaenkova E.B., Vasiliev V.G., Krivopalov V.P. Mono-, di-, tetra- and heptanuclear copper(II) complexes with 4-(3,5-di-R-1*H*-pyrazol-1-yl)-6-methyl-2-(pyridin-2-yl)pyrimidines (R = H, Me): Syntheses, crystal structures and electrospray ionization mass spectrometry // Inorg. Chim. Acta. 2013. V. 395. P. 95-103.

25) Vinogradova K.A., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Pervukhina N.V., Naumov D.Yu., Rakhmanova M.I., Boguslavsky E.G., Sheludyakova L.A., Bushuev M.B. Synthesis and structures of copper(II), copper(I,II) and copper(I) complexes with 4-(3,5-diphenyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-6-(piperidin-1-yl)pyrimidine. Luminescence of copper(I) complexes // Polyhedron. 2013. V. 57. P. 1-13.

26) Vinogradova K.A., Plyusnin V.F., Kupryakov A.S., Rakhmanova M.I., Pervukhina N.V., Naumov D.Yu., Sheludyakova L.A., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P., Bushuev M.B. Halide impact on emission of mononuclear copper(I) complexes with pyrazolylpyrimidine and triphenylphosphine // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 2953-2960.

27) Bushuev M.B., Daletsky V.A., Pishchur D.P., Gatilov Y.V., Korolkov I.V., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P. Unprecedented bistability domain and interplay between spin crossover and polymorphism in a mononuclear iron(II) complex // Dalton Trans. 2014. V. 43. N 10. P. 3906-3910.

- 28) Bushuev M.B., Selivanov B.A., Pervukhina N.V., Naumov D.Yu., Sheludyakova L.A., Rakhmanova M.I., Tikhonov A.Ya., Larionov S.V. Zinc(II) complexes with an imidazolylpyridine ligand: luminescence and hydrogen bonding // *J. Coord. Chem.* 2014. V. 67. N 4. P. 611-622.
- 29) Bushuev M.B., Gatilov Y.V., Krivopalov V.P., Shkurko O.P. Tetra- and polynuclear cadmium(II) complexes with 3,5-bis(pyrimidin-2-yl)-4*H*-1,2,4-triazol-4-amine. Synthesis, polymorphism, lone pair- π interactions and luminescence // *Inorg. Chim. Acta.* 2015. V. 425. P. 182-188.
- 30) Bushuev M.B., Pishchur D.P., Logvinenko V.A., Gatilov Y.V., Korolkov I.V., Shundrina I.K., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P. A mononuclear iron(II) complex: cooperativity, kinetics and activation energy of the solvent-dependent spin transition // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. N 1. P. 107-120.
- 31) Vinogradova K.A., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Pervukhina N.V., Naumov D.Y., Boguslavsky E.G., Bushuev M.B. Mixed-valence copper(I,II) complexes with 4-(1*H*-pyrazol-1-yl)-6-*R*-pyrimidines: from ionic structures to coordination polymers // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. N 2. P. 515-524.
- 32) Валиев Р.Р., Минаев Б.Ф., Гадиров Р.М., Никонова Е.Н., Солодова Т.А., Никонов С.Ю., Бушуев М.Б., Копылова Т.Н. Электролюминесценция галогеновых комплексов с одновалентной медью: ОСИД-устройства и DFT-моделирование // *Известия высших учебных заведений. Физика.* 2015. Т. 58. № 9. С. 3-8.
- 33) Bushuev M.B., Pishchur D.P., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P. Compensation effects and relation between the activation energy of spin transition and the hysteresis loop width for an iron(II) complex // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. № 25. P. 16690-16699.
- 34) Bushuev M.B., Pishchur D.P., Korolkov I.V., Vinogradova K.A. Prototypical iron(II) complex with 4-amino-1,2,4-triazole reinvestigated: an unexpected impact of water on spin crossover // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. P. 4056-4068.
- 35) Bushuev M.B., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P. Non-isothermal kinetics of spin crossover // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. N 26. P. 16955-16959 (статус “*Hot paper*”).
- 36) Bushuev M.B., Vinogradova K.A., Gatilov Y.V., Korolkov I.V., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P. Spin crossover in iron(II) hexafluorophosphate complexes with 2-(pyridin-2-yl)-4-(3,5-di-*R*-1*H*-pyrazol-1-yl)-6-methylpyrimidines // *Inorg. Chim. Acta.* 2017. V. 467. P. 238-243.
- 37) Bushuev M.B. Kinetics of spin crossover with thermal hysteresis // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. P. 5586-5590.
- 38) Bushuev M.B., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Vinogradova K.A., Gatilov Y.V., Hysteretic spin crossover in isomeric iron(II) complexes // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. P. 9585-9591.
- 39) Berezin A.S., Vinogradova K.A., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Plyusnin V.F., Kupryakov A.S., Pervukhina N.V., Naumov D.Y., Bushuev M.B. Excitation-wavelength-dependent emission and delayed fluorescence in a proton

transfer system // Chem. – Eur. J. 2018. V. 24. P. 12790-12795 (старый “*Very important paper*”).

40) Matouzenko G., Borshch S., Jeanneau E., Bushuev M. Ligand strain effects as a factor determining the spin crossover temperature // Abstracts of ICMM-2008. P8.25. P. 217.

41) Бушуев М.Б., Кривопалов В.П., Семиколенова Н.В., Ларионов С.В. Комплексы переходных металлов с пиразолилпиримидиновыми лигандами: синтез, строение, свойства // Тезисы докладов XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Санкт-Петербург. 2009. С. 34-35.

42) Bushuev M.B., Daletsky V.A., Pishchur D.P., Berezovskii G.A., Gatilov Yu.V., Korol'kov I.V., Sheludyakova L.A., Varnek V.A., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P. Iron(II) spin crossover complexes with hybrid pyrimidine-based ligands: Tuning of ligand field // Abstracts of the 7th Russian-French Workshop on Nanosciences and Nanotechnologies, Novosibirsk, 3–6 June 2013, P. 52.

43) Bushuev M., Daletsky V., Pishchur D., Korol'kov I., Gatilov Yu., Nikolaenkova E., Krivopalov V. Iron(II) complexes with pyrazolylpyrimidines: interplay between spin crossover and polymorphism // International conference “Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects”, September 1–7 2013, N. Novgorod, Russia, O10.

44) Vinogradova K., Krivopalov V., Nikolaenkova E., Naumov D., Pervukhina N., Plyusnin V., Kupryakov A., Rakhmanova M., Sheludyakova L., Bushuev M. Copper(I) complexes with with 4-(1*H*-pyrazol-1-yl)pyrimidines: synthesis, structures and luminescence // International conference “Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects”, September 1–7 2013, N. Novgorod, Russia, P94.

45) Bushuev M.B., Pishchur D.P., Gatilov Y.V., Korol'kov I.V., Shundrina I.K., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P. Spin crossover, polymorphism and solvatomorphism in a mononuclear pyrimidine-based iron(II) complex // VI Razuvaev lectures, “Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges”, September 18–23 2015, N. Novgorod, Russia, P23.

46) Vinogradova K., Krivopalov V., Nikolaenkova E., Naumov D., Pervukhina N., Plyusnin V., Kupryakov A., Rakhmanova M., Sheludyakova L., Bushuev M. Luminescent copper(I) complexes with pyrimidines // International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2016), July 3–8, 2016, Brest, France, Oral Communications Abstract book, P. 209.

47) Bushuev M.B., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P. Iron(II) spin crossover complexes with pyrimidine-based ligands // Core-to-Core / Leverhulme Trust 5th Joint Workshop on Organic Electronics of Highly-Correlated Molecular Systems, September 26-30, Novosibirsk, Russia, P. 13.

48) Николаенкова Е.Б., Бушуев М.Б., Кривопалов В.П. 2-(Азинил)-4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидины и 4-(азинил)-2-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидины: изомерные тридентатные лиганды для синтеза комплексов железа(II), демонстрирующих спиновый переход // Всероссийская научная конференция с междуна-

родным участием "Современные проблемы органической химии", 5-9 июня, 2017, Новосибирск, С. 162.

49) Bushuev M.B., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P. Iron(II) complexes with *N,N,N*-tridentate pyrimidine-based ligands: impact of substituents on spin crossover // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry, October 2-6, 2017, N. Novgorod, Russia. P273.

50) Виноградова К.А., Березин А.С., Кривоपालов В.П., Николаенкова Е.Б., Наумов Д.Ю., Первухина Н.В., Плюснин В.Ф., Купряков А.С., Рахманова М.И., Бушуев М.Б. Комплексы Cu(I) и Zn(II) с производными пиримидина и фосфиновыми лигандами: синтез и люминесценция // Тезисы докладов XIV Международной конференции "Спектроскопия координационных соединений" г. Туапсе, 24–30 сентября 2017 г., С. 100-101.

51) Vinogradova K.A., Berezin A.S., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Naumov D.Yu., Pervukhina N.V., Plyusnin V.F., Kupryakov A.S., Rakhmanova M.I., Kal'nyi D.B., Bushuev M.B. Zinc(II) complexes with 6-(hydroxyphenyl)pyrimidines: luminescence, excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) and DFT calculations // EICC-4, 4th EuCheMS Inorganic Chemistry Conference, Copenhagen July 2nd - July 5th 2017, Po_5.

52) Vinogradova K.A., Berezin A.S., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Naumov D.Yu., Pervukhina N.V., Kupryakov A.S., Rakhmanova M.I., Kal'nyi D.B., Bushuev M.B. Synthesis and luminescence of Cu(I) and Zn(II) halide complexes with 6-(hydroxyphenyl)pyrimidines // The 6th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC6), July 23–28, 2017, Melbourne, Australia, P. 174.

53) Vinogradova K., Pishchur D., Korolkov I., Bushuev M. Prototypical iron(II) complex with 4-amino-1,2,4-triazole and its composites with polystyrene: an unexpected impact of water on thermal hysteresis // III International Conference «Spin Physics, Spin Chemistry, Spin Technology (SPCT-2018)»: Book of Abstracts, September, 10-15, Novosibirsk, 2018, P. 127.

Список цитируемой литературы:

[1] Виноградова К.А. Синтез, строение и люминесцентные свойства комплексов меди, цинка и кадмия с 4-(1*H*-пирозол-1-ил)пиримидинами // Дисс... кандидата химич. наук: ИХХ СО РАН, Новосибирск. 2015. 165с.

[2] Mamada M., Inada K., Komino T., Potscavage W.J., Nakanotani H., Adachi C. Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence from an Excited-State Intramolecular Proton Transfer System // ACS Cent. Sci. 2017. V. 3. P. 769-777.

[3] Park S., Kwon O.-H., Lee Y.-S., Jang D.-J., Park S.Y. Imidazole-Based Excited-State Intramolecular Proton-Transfer (ESIPT) Materials: Observation of Thermally Activated Delayed Fluorescence (TDF) // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 9649-9653.

[4] Demchenko A.P., Tomin V.I., Chou P.-T. Breaking the Kasha Rule for More Efficient Photochemistry // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 13353-13381.

[5] Лавренова Л.Г., Икорский В.Н., Варнек В.А., Оглезнева И.М., Ларионов С.В. Высоко-температурный спиновый переход в координационных соединениях железа(II) с триазолами // Коорд. химия. 1986. Т. 12, № 2. С. 207-215.

- [6] Grosjean A., Daro N., Kauffmann B., Kaiba A., Letard J.-F., Guionneau P. The 1-D polymeric structure of the $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (with $n = 2$) spin crossover compound proven by single crystal investigations // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 12382-12384.
- [7] Halcrow M.A. Iron(II) complexes of 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridines—A versatile system for spin-crossover research // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. P. 2493-2514.
- [8] Mohammed R., Chastanet G., Tuna F., Malkin T. L., Barrett S.A., Kilner C.A., Létard J.-F., Halcrow M. A., Synthesis of 2,6-Di(pyrazol-1-yl)pyridazine Derivatives and the Spin-State Behavior of Their Iron(II) Complexes // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. V. 2013, N 5-6. P. 819-831.
- [9] Brooker S. Spin crossover with thermal hysteresis: practicalities and lessons learnt // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 2880-2892.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор глубоко признателен В.П. Кривопапову, Е.Б. Николаенковой и к.х.н. К.А. Виноградовой за обсуждение многих аспектов стратегии данного исследования и за огромную экспериментальную работу по синтезу многих ключевых для представленной диссертации соединений. Автор благодарит д.х.н., профессора Л.Г. Лаврену, Ph.D. Г.С. Матузенко и Ph.D. С.А. Борща, с которыми были выполнены его первые исследования спинового перехода, и чтит память д.х.н., профессора С.В. Ларионова, с которым обсуждались различные моменты выполненного исследования и этой рукописи. Наконец, автор считает необходимым отметить, что д.х.н., профессор Б.И. Пещевский был тем человеком, который задолго до появления обзора профессора С. Брукер “Spin crossover with thermal hysteresis: practicalities and lessons learnt” [9] настаивал на необходимости исследования кинетики спинового перехода в области петли термического гистерезиса.

Эта работа была бы невозможна без сотрудничества со специалистами в различных областях химии и физики. Автор с благодарностью помнит вклад каждого из них (Синтез органических соединений – В.П. Кривопапов, Е.Б. Николаенкова, д.х.н. О.П. Шкурко, Г.Г. Москаленко, к.х.н. Б.А. Селиванов, д.х.н. А.Я. Тихонов, д.х.н. Л.И. Верещагин, В.Н. Елохина; Мёссбауэровская спектроскопия – к.ф.-м.н. В.А. Варнек, С.А. Петров; Рентгенофазовый анализ – к.х.н. И.В. Корольков, к.ф.-м.н. В.И. Лисойван, Н.П. Короткевич; Рентгеноструктурный анализ – к.х.н. Н.В. Первухина, к.х.н. Д.Ю. Наумов, д.х.н. Ю.В. Гатилов, д.х.н. А.В. Вировец, к.х.н. Е.В. Пересыпкина, к.х.н. Н.В. Куратьева, д.х.н. Г.В. Романенко, Ph.D. E. Jeanneau, Professor D. Luneau; Магнетохимия – д.х.н. В.Н. Икорский, к.ф.-м.н. Ю.Г. Шведенков, В.А. Далецкий, к.ф.-м.н. Е.В. Коротаяев, А.Ю. Андреева; Калориметрия – к.ф.-м.н. Д.П. Пишур, к.ф.-м.н. Г.А. Березовский; Фотоллюминесценция – к.ф.-м.н. А.С. Берёзин, д.х.н., профессор В.Ф. Плюсин, А.С. Купряков, к.ф.-м.н. М.И. Рахманова, Е.М. Усков; Электролюминесценция – к.х.н. Р.М. Гадиров, Е.Н. Никонова, к.ф.-м.н. Т.А. Солодова, к.ф.-м.н. С.Ю. Никонов, д.ф.-м.н., профессор Т.Н. Копылова; Квантовохимические расчёты – к.ф.-м.н. А.С. Берёзин, к.ф.-м.н., доцент Р.Р. Валиев, д.х.н., профессор Б.Ф. Минаев; Ядерный магнитный резонанс – к.х.н. В.И. Маматюк, Н.А. Плешкова; Электронный парамагнитный резонанс – к.х.н. Е.Г. Богуславский; ИК-спектроскопия – к.ф.-м.н. Л.А. Шелудякова, Н.И. Алфёрова, к.х.н. С.А. Мартынова; Термический анализ – к.х.н. И.К. Шундрин, к.х.н. П.Е. Плюсин; Электроспрей масс-спектрометрия – к.х.н. В.Г. Васильев; Элементный анализ – к.х.н. О.С. Коцеева, к.х.н. А.П. Зубарева, В.В. Анкудович, Н.Н. Комардина).

Обсуждение различных аспектов этой работы проводилось с такими специалистами, как к.х.н. С.А. Чижик, к.х.н. А.А. Матвиенко, к.х.н., профессор А.П. Чупахин, д.х.н. А.А. Сидельников, д.х.н., профессор В.А. Логвиненко, д.х.н., доцент Г.А. Костин, к.х.н. Д.Б. Кальный, д.х.н., профессор И.В. Миронов и д.х.н. А.В. Зибарев.

БУШУЕВ Марк Борисович

**КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА, МЕДИ, ЦИНКА И КАДМИЯ
С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ – ПРОИЗВОДНЫМИ АЗИНОВ
И АЗОЛОВ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПОЛИМОРФИЗМ, ТЕРМИЧЕСКИ-
И СВЕТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПЕРЕХОДЫ**

Автореферат диссерт. на соискание ученой степени доктора химических наук
Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 21.02.2019.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 50
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090