

На правах рукописи

ВИНОГРАДОВА Катерина Александровна

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
КОМПЛЕКСОВ МЕДИ, ЦИНКА И КАДМИЯ
С 4-(1*H*-ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)ПИРИМИДИНАМИ**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Научный руководитель

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Бушуев Марк Борисович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией
Юхин Юрий Михайлович
ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
(г. Новосибирск)

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Поздняков Иван Павлович
ФГБУН Институт химической кинетики и горения
им. В.В. Воеводского СО РАН (г. Новосибирск)

Ведущая организация

НИИ физической и органической химии ФГПОУ ВПО
«Южный федеральный университет» (г. Ростов-на-Дону)

Защита состоится «28» января 2015 г. в 12.00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
в ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
и на сайте <http://niic.nsc.ru/institute/councils/disser/>

Автореферат разослан «5» декабря 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из развивающихся направлений координационной химии является синтез и исследование комплексов металлов с органическими лигандами, которые обладают ценными функциональными свойствами, в том числе, люминесценцией. Это связано с потребностями современной молекулярной электроники, которая нуждается в новых материалах для создания люминесцентных органических диодов – organic light-emitting diodes (**OLED**). Комплексы Cu(I) и Zn(II) с гетероароматическими лигандами являются одним из основных классов соединений, обладающих люминесценцией. Достоинствами этих металлов являются доступность, низкая цена, малая токсичность и интересные фотохимические свойства. Для комплексов цинка(II) характерно синее свечение. В отдельных случаях уширение полосы эмиссии приводит к белой люминесценции. Комплексы меди(I) демонстрируют широкий диапазон свечения – от голубого до красного, и в ряде случаев могут обладать термохромизмом люминесценции. Проблемой в этой области является то, что, как правило, комплексы Cu(I) обладают низкими квантовыми выходами. Соединения Cu(I) с квантовыми выходами более 1% редки и всегда особо отмечаются в литературе.

Большинство известных люминесцирующих комплексов содержит лиганды синтетического происхождения. Выбранные нами лиганды – пиразолилпиримидины – содержат ядро пиримидина, которое можно рассматривать как природный флуорофорный фрагмент. Производные пиримидина привлекают внимание как «строительные блоки» при синтезе органических функциональных материалов [Achelle S., Plé N. *Curr. Org. Synth.*, 2012. – V. 9, N 2. – P. 163]. Пиримидин является одним из важнейших природных гетероциклов. Соединения на основе производных пиримидина часто являются малотоксичными, что важно для практического применения. 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидины и 2-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидины обладают широким спектром медицинских эффектов (болеутоляющее и противовоспалительное действие, противораковая активность).

Комплексы с пиразолипиримидиновыми лигандами являются сравнительно малоизученным классом соединений. До начала наших исследований в литературе отсутствовали данные по синтезу люминесцирующих комплексов меди, цинка и кадмия с этими лигандами. Таким образом, систематические исследования в этой области и выявление общих закономерностей изменения люминесцентных свойств в рядах комплексных соединений с пиразолилпиримидинами являются актуальной задачей. Решение этой задачи важно для создания высокоэффективных люминофоров на основе природных веществ.

Цели работы. Синтез и характеристика комплексов меди, цинка и кадмия с производными 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина. Поиск путей улучшения

эмиссионных свойств комплексов. Установление корреляций «состав–строение–свойство».

Для достижения поставленных целей решались **следующие задачи**:

- разработка методик синтеза новых координационных соединений меди(I), меди(II), меди(I, II), цинка(II) и кадмия(II) с производными 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина (*схема 1*) – 4-(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-(пиперидин-1-ил)пиримидином (**L¹**), 4-(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-морфолинопиримидином (**L²**), 4-(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-феноксипиримидином (**L³**), 2-(6-(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)пиримидин-4-ил)фенолом (**HL⁴**) и 2-(6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)пиримидин-4-ил)фенолом (**HL⁵**);
- исследование состава и строения полученных координационных соединений различными методами (элементный (**СНН**) анализ, рентгеноструктурный анализ (**РСА**), рентгенофазовый анализ (**РФА**), инфракрасная (**ИК**) спектроскопия);
- исследование фотолуминесцентных (**ФЛ**) свойств полученных комплексов меди, цинка и кадмия, а также исходных лигандов; нахождение корреляций «состав–структура–свойство» в рядах новых координационных соединений;
- изучение влияния температуры на люминесцентные свойства комплексов;
- определение квантовых выходов, времён жизни и констант скорости излучательных и безызлучательных процессов релаксации возбуждённых состояний ряда комплексов.

Научная новизна. Разработаны методики синтеза 47 новых комплексных соединений Cu(II), Cu(I,II), Cu(I), Zn(II) и Cd(II) с производными 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина. На основании данных рентгеноструктурного анализа установлено строение 40 комплексных соединений и 5 лигандов. Впервые исследованы люминесцентные свойства этих комплексных соединений и лигандов.

Исследовано влияние лигандов – производных 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина (**L¹**, **L²**, **L³**, **HL⁴**, **HL⁵**) – и анионов (**Cl**, **Br**, **I**, **BF₄**, **SCN**) на состав, строение и люминесцентные свойства комплексов. Выявлено влияние заместителя в положении 6 пиримидинового цикла органического лиганда, а также, для серии комплексов с лигандам **HL⁴** и **HL⁵**, влияние заместителей в пиразольном цикле на люминесцентные свойства комплексов. Обнаружено сильное влияние анионов, входящего в состав комплексов, на люминесценцию комплексов.

Практическая значимость. Предложены подходы к синтезу комплексов Cu(I) типа [Cu(NN)PX] (**NN** – бидентатный азотсодержащий лиганд, **P** – монодентатный фосфорсодержащий лиганд, **X** – галогенид-ион), обладающих высокоэффективной люминесценцией.

Предложен подход к улучшению эмиссионных свойств комплексов Zn(II). Показано, что переход от комплексов стехиометрии Zn:L = 1:1 к комплексам стехиометрии Zn:L = 1:2 приводит к увеличению интенсивности люминесценции.

Получен большой массив структурных данных по комплексам меди, цинка и кадмия с 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидином. Эти данные депонированы в Кембриджскую кристаллографическую базу данных.

На защиту выносятся:

- методики синтеза и идентификация комплексов меди, цинка и кадмия с производными 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина;
- результаты рентгеноструктурного анализа 40 комплексов и 5 органических лигандов;
- результаты исследования люминесцентных свойств комплексов Cu(I), Zn(II) и Cd(II) с производными 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина;
- данные по зависимости люминесцентных свойств от состава и строения комплексов.

Апробация работы. Основная часть работы была представлена на следующих конференциях. Международная научная студенческая конференция, (Новосибирск, 2009, 2011). 7-й и 9-й семинары СО РАН – УрО РАН, «Термодинамика и Материаловедение»; школа-конференция молодых учёных, посвящённая памяти профессора Ю.Д. Дядина, (Новосибирск, 2010); молодёжная школа-конференция: «Неорганическая химия современных материалов, катализаторов и наносистем» в рамках международного молодёжного инновационного форума в Сибири, (Новосибирск, 2011); конкурс-конференция молодых учёных, посвящённая 110-летию со дня рождения академика Анатолия Васильевича Николаева, (Новосибирск, 2012); «Менделеев-2012» VI всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием, (Санкт-Петербург, 2012); школа-конференция молодых учёных, посвящённая памяти профессора С.В. Земского, Неорганические соединения и функциональные материалы, (Новосибирск, 2013); International conference «Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects», (N. Novgorod, 2013).

Личный вклад автора. Личный вклад автора состоит в разработке методик синтеза комплексов, получении монокристаллов комплексов, пригодных для проведения РСА, определении содержания металла в комплексах и анализе полученных данных по люминесценции, данных ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Планирование эксперимента, обсуждение, интерпретация и обобщение результатов, подготовка научных статей к печати проходила совместно с научным руководителем.

Диссертационная работа выполнена в ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук в период 2011-2014 гг. в соответствии с аспирантским планом и в рамках проекта РФФИ № 12-03-31266 мол_а.

Публикации. Материалы диссертационной работы опубликованы в 5 статьях в международных журналах и в тезисах 10 докладов.

Структура и объём диссертации. Диссертация изложена на 165 страницах машинописного текста, содержит 198 рисунков, 16 схем и 18 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов и списка цитируемой литературы (188 наименований).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* раскрыта актуальность темы диссертации, определены цели и задачи исследований, сформулирована научная новизна, практическая значимость работы и положения, которые выносятся на защиту.

Литературный обзор содержит две части. В первой части рассматриваются люминесцирующие комплексные соединения Cu(I), Cu(II), Cu(I,II), Zn(II) и Cd(II). Особое внимание уделено комплексам этих металлов с пиразолилпиридиновыми лигандами, являющимися аналогами пиразолипиримидиновых лигандов, использованных в данной работе.

Во второй части проанализировано большинство описанных на данный момент комплексных соединений на основе производных пиразолилпиримидинов. Анализ литературных данных показывает, что комплексы переходных металлов с пиразолилпиримидинами обладают различными интересными свойствами – 1) каталитической активностью, 2) биологической активностью, 3) магнитными аномалиями.

В *экспериментальной части* приведены методики синтеза комплексных соединений Cu(II), Cu(I), Cu(I,II), Zn(II) и Cd(II) с соединениями L^1 , L^2 , L^3 , HL^4 , HL^5 (схема 1), рентгеноструктурные данные для этих соединений. Здесь же описаны методы характеристики комплексов и лигандов – РСА, РФА, СНН-анализ, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), магнитные измерения и методы исследования эмиссионных свойств комплексов Cu(I), Zn(II) и Cd(II) в поликристаллическом состоянии.

Часть, посвящённая *результатам и их обсуждению*, разбита на четыре тематических раздела: лиганды, использованные в работе; комплексы Cu(II) и Cu(I); смешанновалентные комплексы Cu(I,II); комплексы Zn(II) и Cd(II).

Лиганды, использованные в работе

Выбранные нами лиганды – соединения L^1 , L^2 , L^3 (схема 1) – представляет интерес для синтеза комплексов, обладающих люминесценцией, по ряду причин: 1) наличие в структуре пиримидинового фрагмента, являющегося природным флуорофором, 2) наличие пиразольной и фенильных групп, которые могут положительно влиять на увеличение яркости люминесценции в получаемых комплексах за счёт возникающего π -сопряжения ароматических и гетероароматических фрагментов, 3) наличие электронодонорного заместителя в положении 6 пиримидинового цикла, который способствует сдвигу люминесценции в длинноволновую область за счёт уменьшения зазора между π и π^* орбиталями, и способствует увеличению квантового выхода [Красовицкий Б.М., Болотин

Б.М. Органические люминофоры. – М.: Мир, 1984. – 336 с.]. Соединения HL⁴ и HL⁵ (схема 1) подобны соединениям L¹, L², L³ с той разницей, что в положении 6 пиримидинового цикла они содержат флуорофорную гидроксифенильную группу. Наличие гидроксифенильной группы приводит к расширению сопряженной π-системы лиганда за счёт образования водородной связи с атомом N¹ пиримидинового цикла и сдвигу эмиссии соединений HL⁴ и HL⁵ и комплексов на их основе в красную область спектра.

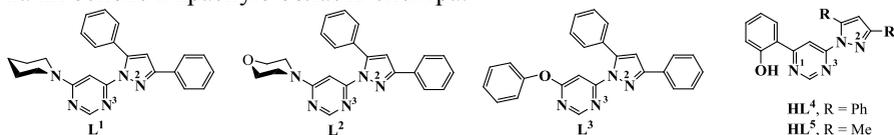


Схема 1. Структурные формулы соединений L¹, L², L³, HL⁴, HL⁵

Комплексы меди(II) и меди(I)

Комплексы галогенидов Cu(II) с L¹. На схеме 2 показан синтез комплексов меди(II) и меди(I) с лигандом L¹. Комплексные соединения [Cu(L¹)₂Cl]₂[Cu₂Cl₆], [Cu(L¹)₂Br]₂[Cu₂Br₆], [Cu(L¹)₂Cl₂] и [Cu(L¹)₂Br₂] синтезировали взаимодействием соответствующих солей меди(II) и L¹ в этанольных растворах (схема 2, табл. 1). По данные РСА комплексы [Cu(L¹)₂X₂] (X = Cl, Br) имеют одноядерное молекулярное строение, атомы меди имеют искажённо-октаэдрическое окружение. Комплексы [Cu(L¹)₂X]₂[Cu₂X₆] (X = Cl, Br) оказались ионными соединениями, координационный узел в катионе [Cu(L¹)₂X]⁺ – промежуточный между искажённой тригональной бипирамидой и искажённой квадратной пирамидой.

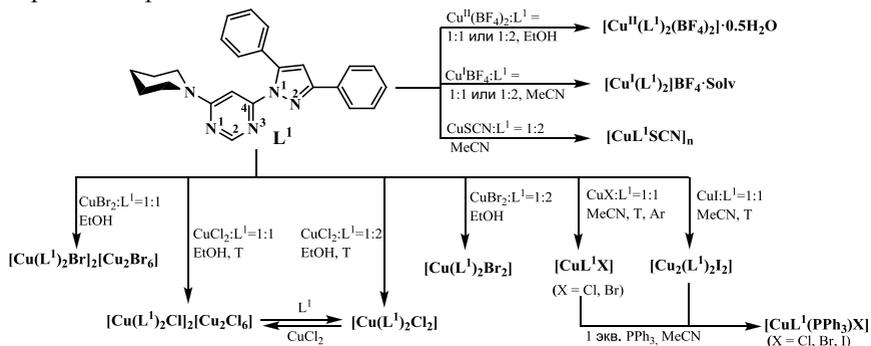


Схема 2. Синтез комплексов меди(I) и меди(II) с L¹

Комплексы галогенидов Cu(I) с L¹. Одноядерные комплексные соединения [CuL¹Cl] и [CuL¹Br] синтезировали взаимодействием соответствующей соли меди(I) и соединения L¹ в ацетонитрильных растворах при мольном соотношении Cu^I:L¹ = 1:1 (схема 1, табл. 1). При проведении аналогичной реакции между CuI и L¹ был получен двухъядерный комплекс [Cu₂(L¹)₂I₂]. При добавлении к растворам полученных комплексов 1 эквивалента PPh₃ были выделены

разнолигандные комплексы $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; *схема 1*, табл. 1). Соединения имеют одноядерное молекулярное строение. На рис. 1 представлено строение основных типов комплексов галогенидов меди(I). В структуре комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ наблюдается короткое расстояние $\text{Cu} \dots \text{Cu}$ (2.586 Å).

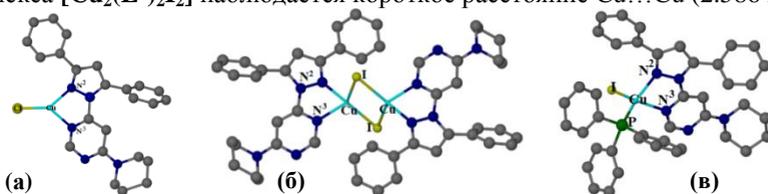


Рис. 1. Строение комплексов $[\text{CuL}^1\text{Cl}]$ (а), $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ (б) и $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$ (в)

С целью исследования влияния аниона на состав и люминесцентные свойства образующихся комплексов мы синтезировали и исследовали комплексы тетрафторбората и тиоцианата меди.

Комплекс $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ синтезировали по реакции $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и L^1 в этанольном растворе, комплексы тетрафторбората меди(I) – $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^1)_2]\text{BF}_4 \cdot \text{Solv}$ (табл. 1) – получали по реакциям $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{BF}_4)$ и L^1 в ацетонитриле. Реакция между избытком L^1 и CuSCN в MeCN приводит к выделению в твёрдую фазу координационного цепочечного полимера $[\text{CuL}^1\text{SCN}]_n$ (*схема 1*), который образуется за счёт амбидентатно-мостиковой координации тиоцианат-иона (рис. 2).

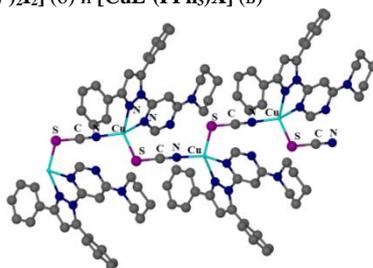


Рис. 2. Строение комплекса $[\text{CuL}^1\text{SCN}]_n$

Т а б л и ц а 1

Методы характеристики комплексов Cu(I) и Cu(II) с лигандом L^1 и данные об их эмиссионных свойствах

соединение	методы характеристики	данные об эмиссионных свойствах
$[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$	CHNCu-анализ, РСА, РФА, ИК, $\mu_{\text{эф}}$, ЭПР	не обладает ФЛ
$[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_6]$	CHNCu-анализ, РФА, ИК, $\mu_{\text{эф}}$, ЭПР	не обладает ФЛ
$[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}]$	CHNCu-анализ, РСА, РФА, ИК, $\mu_{\text{эф}}$, ЭПР	не обладает ФЛ
$[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$	CHNCu-анализ, РСА, РФА, ИК, $\mu_{\text{эф}}$, ЭПР	не обладает ФЛ
$[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Cl}]$	CHNCu-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и ФЛ при 300К
$[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Br}]$	CHNCu-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и ФЛ при 300К
$[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и ФЛ при 300 и 80К
$[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и ФЛ при 300К, φ , τ
$[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Br}]$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и ФЛ при 300К, φ , τ
$[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и ФЛ при 300К, φ , τ
$[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК	не обладает ФЛ
$[\text{Cu}(\text{L}^1)_2](\text{BF}_4) \cdot 2\text{MeCN}$	CHN-анализ, РСА, ИК	нет данных
$[\text{Cu}(\text{L}^1)_2](\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	CHN-анализ, РФА, ИК	спектры возбуждения и ФЛ при 300К
$[\text{CuL}^1\text{SCN}]_n$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и ФЛ при 300 и 80К

* $\mu_{\text{эф}}$ – эффективный магнитный момент

Из всех полученных нами соединений с L^1 только комплексы меди(I) обладают ФЛ. Комплексы обладают свечением в жёлтой области спектра, соединение L^1 обладает синим свечением (рис. 3, $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм). Эти соединения были использованы для дальнейших фотофизических исследований.

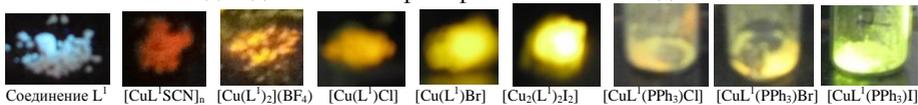


Рис. 3. Свечение соединения L^1 и комплексов меди(I) с L^1

В спектре возбуждения соединения L^1 максимум находится около 320 нм, в спектре возбуждения комплексов наблюдаются широкая полоса с центром тяжести около 400 нм. Поэтому для записи спектра эмиссии соединения L^1 использовали $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм, для записи спектров комплексов – 350 нм и 450 нм. В спектрах люминесценции комплексов выделены две особенности: во-первых, максимумы интенсивности люминесценции комплексов сдвинуты в длинноволновую область относительно максимума в спектре соединения L^1 ($\lambda_{\text{макс}} = 402$ нм) и находятся в диапазоне 570–580 нм, во-вторых, наблюдается зависимость интенсивности люминесценции от галогенид-иона – интенсивность возрастает в ряду $[\text{CuL}^1\text{Cl}] < [\text{CuL}^1\text{Br}] < [\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ (рис. 4).

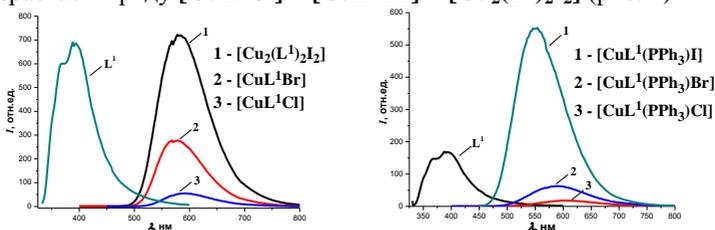


Рис. 4. Спектры ФЛ комплексов $[\text{CuL}^1\text{X}]$, $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ и соединения L^1 (слева, $\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм). Спектры ФЛ комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$ и соединения L^1 (справа, $\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм)

В спектрах возбуждения комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$, $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Br}]$, $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$ наблюдается широкая полоса с центром тяжести около 400 нм. Максимумы в спектрах эмиссии комплексов смещены в длинноволновую область относительно максимума в спектре соединения L^1 и прослеживается зависимость интенсивности ФЛ от галогенид-иона: интенсивность возрастает в ряду $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Cl}] < [\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Br}] < [\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$. Для этой серии наблюдается монотонный сдвиг максимумов эмиссии комплексов в коротковолновую область в ряду $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$, $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Br}]$, $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$. Обнаружено, что при переходе от двухъядерного комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ к одноядерному комплексу $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$ наблюдается увеличение интенсивности ФЛ.

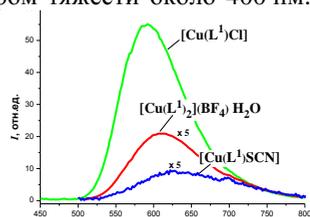


Рис. 5. Спектры ФЛ комплексов $[\text{CuL}^1\text{Cl}]$, $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2](\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{SCN}]_n$

На рис. 5 представлены спектры эмиссии комплексов $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2](\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{SCN}]_n$ в сравнении со спектром эмиссии $[\text{CuL}^1\text{Cl}]$. Интенсивность ФЛ как комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2](\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, так и комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{SCN}]_n$ значительно ниже, чем интенсивность ФЛ комплексов галогенидов меди(I) с L^1 . Комплексы $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2](\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{SCN}]_n$ в спектрах возбуждения имеют максимум около 350 нм. Как и в спектрах ФЛ рассмотренных выше комплексов, максимумы эмиссии этих соединений заметно смещены в длинноволновую область относительно спектра эмиссии соединения L^1 . Обращает на себя внимание, что полосы эмиссии этих комплексов, в сравнении с галогенидными комплексами меди(I), ещё больше сдвигаются в красную область: $\lambda_{\text{макс}} = 609$ нм для комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2](\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\lambda_{\text{макс}} = 633$ нм для $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{SCN}]_n$.

Сдвиг спектров люминесценции комплексов $\text{Cu}(\text{I})$ в длинноволновую область относительно спектра соединения L^1 обусловлен особенностями механизма люминесценции комплексов $\text{Cu}(\text{I})$. Можно предположить, что при облучении комплексов УФ-излучением происходит перенос заряда металл-лиганд, что обусловлено выраженной способностью $\text{Cu}(\text{I})$ к окислению и, с другой стороны, наличием π^* -разрыхляющих орбиталей лиганда. Наряду с этим возможен и перенос заряда анион – лиганд [Horváth O. // *Coord. Chem. Rev.* – 1994. – V. 135-136. – P. 303.; Armaroli N., Accorsi G., Cardinali F., Listorti A. *Top. Curr. Chem.* – 2007. – V. 280. – P. 69.]. При люминесценции комплексов переход в основное состояние происходит из упомянутых возбуждённых состояний с испусканием квантов света. Поскольку энергия внутрелигандных переходов, обуславливающих люминесценцию соединения L^1 , больше энергии переходов, обусловленных переносом заряда, это приводит к сдвигу спектров возбуждения и эмиссии в длинноволновую область.

Комплексы $\text{Cu}(\text{I})$ с L^2 . На схеме 3 показан синтез комплексов $\text{Cu}(\text{I})$ с лигандом L^2 . Комплексные соединения $[\text{CuL}^2\text{Cl}]$, $[\text{CuL}^2\text{Br}]$, $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ получали по реакциям соответствующей соли $\text{Cu}(\text{I})$ и соединения L^2 в ацетонитрильных растворах при мольном соотношении реагентов $\text{CuX}:\text{L}^2 = 1:1$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; схема 3, табл. 2). По строению и составу полученные комплексы аналогичны

Т а б л и ц а 2

Методы характеристики комплексов $\text{Cu}(\text{I})$ с L^2 и L^3 и данные об их ФЛ свойствах

соединение	методы характеристики	данные об эмиссионных свойствах
$[\text{CuL}^2\text{Cl}]$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300К
$[\text{CuL}^2\text{Br}]$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300К
$[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300 и 80К
$[\text{CuL}^2\text{I}]$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300К
$[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$	CHN-анализ, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300К
$[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{Br}]$	CHN-анализ, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300К
$[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{I}]$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300К
$\text{Cu}_2(\text{L}^3)\text{Cl}_2$	CHNCu-анализ, РФА, ИК	спектры возбуждения и ФЛ при 300К
$\text{Cu}_2(\text{L}^3)\text{Br}_2$	CHNCu-анализ, РФА, ИК	спектры возбуждения и ФЛ при 300К
$[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2\text{I}_2]$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и ФЛ при 300 и 80К

серии комплексов галогенидов меди(I) с L^1 (рис. 1). По данным РСА комплексы хлорида и бромид меди(I) имеют одноядерное строение $[CuL^2X]$ (аналогичное изображённому на рис. 1а), комплекс иодида меди(I) – двухъядерное $[Cu_2(L^2)_2I_2]$ (аналогичное изображённому на рис. 1б).

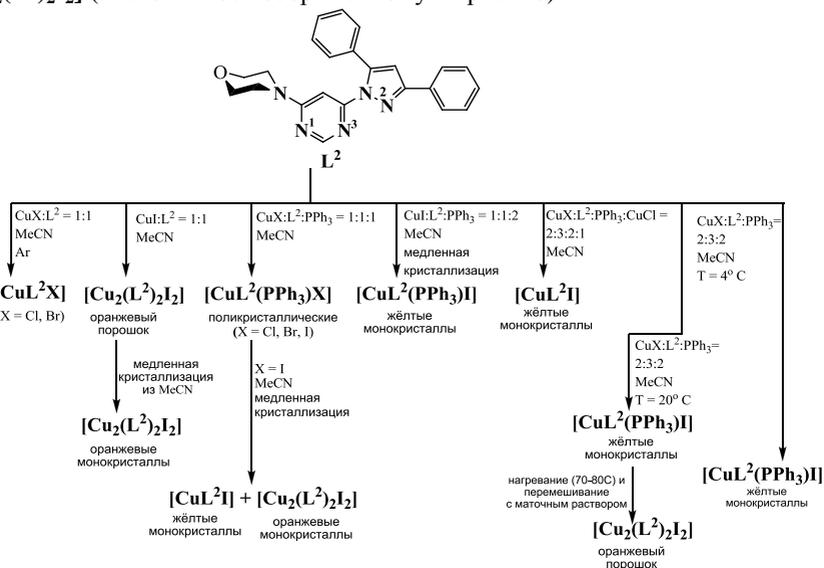


Схема 3. Синтез комплексов галогенидов меди(I) с L^2

Порошки комплексов $[CuL^2(PPh_3)Cl]$, $[CuL^2(PPh_3)Br]$, $[CuL^2(PPh_3)I]$ синтезированы в две стадии. На первой стадии проводили взаимодействие соли меди(I) и L^2 в MeCN при мольном соотношении $CuX:L^2 = 1:1$, что приводило к образованию жёлтых осадков – комплексов галогенидов Cu(I) $[CuL^2X]$ (X = Cl, Br) и $[Cu_2(L^2)_2I_2]$, на второй стадии в реакционную смесь добавляли 1 эквивалент PPh_3 . Также комплексы $[CuL^2(PPh_3)X]$ могут быть получены в одну стадию: при проведении реакции между раствором соли меди(I) и смесью L^2 и PPh_3 в MeCN (схема 3).

Было обнаружено, что кристаллизация комплекса $[CuL^2(PPh_3)I]$ из ацетонитрильного раствора приводит к получению двух сортов монокристаллов – оранжевых и жёлтых (схема 3). По данным РСА оранжевые кристаллы являются двухъядерным комплексом иодида меди(I) – $[Cu_2(L^2)_2I_2]$, жёлтые кристаллы имеют одноядерное строение – $[CuL^2I]$, аналогичное строению его хлоридного и бромидного аналогов. Комплексы $[CuL^2X]$ (X = Cl, Br, I) являются изоструктурными. Важно подчеркнуть, что полученный ранее нами поликристаллический комплекс $[Cu_2(L^2)_2I_2]$ является фазово-чистым. Увеличение концентрации соединения L^2 в системе CuL^2-PPh_3 и добавление CuCl (мольное соотношение $Cu:L^2:PPh_3:CuCl = 2:3:2:1$) воспроизводимо приводят к выделению в твёрдую фазу только одноядерного комплекса $[CuL^2I]$, что подтверждается данны-

ми РФА. Важно отметить, что кристаллизация в системе $\text{CuI-L}^2\text{-PPh}_3$ из ацетонитрильного раствора при тех же мольных соотношениях реагентов ($\text{Cu:L}^2\text{:PPh}_3 = 2:3:2$), но без добавки CuCl , не приводит к получению одноядерного комплекса $[\text{CuL}^2\text{I}]$. В этом случае в твёрдую фазу выделяется комплекс $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{I}]$ с небольшой примесью $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$, что установлено по данным РФА. Монокристаллы разнолигандного комплекса $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{I}]$ удаётся получить медленной кристаллизацией ацетонитрильного раствора содержащего CuI , L^2 и PPh_3 с мольным соотношением 1:1:2 (схема 3). Комплекс $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{I}]$ имеет молекулярное одноядерное строение, которое схоже со строением комплексных молекул серии $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$; рис. 1в). Координационный узел атома меди в комплексе – искажённый тетраэдр.

Комплексы меди(I) с L^2 обладают яркой фотолюминесценцией в жёлтой области спектра, соединение L^2 имеет голубое свечение ($\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$, рис. 6).

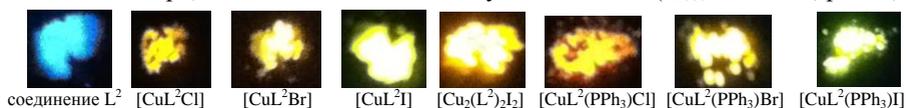


Рис. 6. Свечение соединения L^2 и комплексов меди(I) с L^2

В спектрах возбуждения комплексов $[\text{CuL}^2\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) и $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ присутствует широкая полоса с центром тяжести около 400 нм. В спектре возбуждения соединения L^2 наблюдается полоса максимумом при 340 нм. В спектрах эмиссии комплексов обнаружены следующие закономерности. Во-первых, в спектрах комплексов меди(I) с L^2 наблюдается широкая полоса в жёлтой области спектра (для $[\text{CuL}^2\text{Cl}] \lambda_{\text{макс}} = 591 \text{ нм}$, для $[\text{CuL}^2\text{Br}] \lambda_{\text{макс}} = 575 \text{ нм}$, для $[\text{CuL}^2\text{I}] \lambda_{\text{макс}} = 557 \text{ нм}$, для $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2] \lambda_{\text{макс}} = 586 \text{ нм}$). Спектры эмиссии комплексов и соединения L^2 похожи на спектры эмиссии комплексов меди(I) с L^1 , представленные на рис. 4 (слева). В серии одноядерных комплексов $[\text{CuL}^2\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) при переходе от хлоридного комплекса к иодидному наблюдается уменьшение стоксова сдвига, как и в рядах $[\text{CuL}^1\text{Cl}] > [\text{CuL}^2\text{Br}]$ и $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Cl}] > [\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Br}] > [\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$. Во-вторых, полоса эмиссии в спектрах ФЛ комплексов Cu(I) смещена в длинноволновую область относительно спектра соединения L^2 ($\lambda_{\text{макс}} = 382 \text{ нм}$). В-третьих, наблюдается рост интенсивности люминесценции в ряду $[\text{CuL}^2\text{Cl}] < [\text{CuL}^2\text{Br}] < [\text{CuL}^2\text{I}] < [\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$.

Спектры эмиссии комплексов $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{X}]$ похожи на спектры эмиссии комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$, представленные на рис. 4 (справа). Максимумы эмиссии в спектрах комплексов ($[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{Cl}] \lambda_{\text{макс}} = 595 \text{ нм}$, $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{Br}] \lambda_{\text{макс}} = 593 \text{ нм}$, $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{I}] \lambda_{\text{макс}} = 562 \text{ нм}$) смещены в длинноволновую область относительно спектра соединения L^2 ($\lambda_{\text{макс}} = 380 \text{ нм}$). В ряду $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{Cl}] > [\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{Br}] > [\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{I}]$ наблюдается уменьшение стоксова сдвига. Интенсивность ФЛ возрастает в обратном порядке – $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{Cl}] < [\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{Br}] < [\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{I}]$.

Комплексы Cu(I) с L^3 . Комплексы хлорида и бромида Cu(I) с лигандом L^3 имеют стехиометрию, отличную от стехиометрии комплексов галогенидов

Cu(I) с L^1 и L^2 . Оптимальными условиями синтеза комплексов $Cu_2L^3X_2$ ($X = Cl, Br$) является выделение из смеси MeCN/EtOH/CHCl₃ с использованием соотношения Cu:L³ = 2:1 (схема 4, табл. 2). При проведении реакции между CuI и L³ в MeCN в твёрдую фазу выделяется двухъядерный комплекс иодида меди(I) $[Cu_2(L^3)_2I_2]$ (схема 4, табл. 2). Строение этого комплекса аналогично строению комплекса $[Cu_2(L^1)_2I_2]$ (рис. 16).

Комплекс $[Cu_2(L^3)_2I_2]$ обладает яркой жёлтой люминесценцией, по интенсивности превосходящей свечение соединения L³, комплекс бромид меди(I) с L³ обладает заметно менее ярким свечением, комплекс хлорида меди(I) с L³ заметно тушит люминесценцию ($\lambda_{возб} = 365$ нм). Таким образом, визуально прослеживается возрастание интенсивности ФЛ в ряду комплексов хлорид < бромид < иодид. В спектрах возбуждения комплексов $Cu_2L^3Cl_2$ и $Cu_2L^3Br_2$ наблюдается максимум при 350 нм. Спектр возбуждения комплекса $[Cu_2(L^3)_2I_2]$ несколько отличается и имеет максимум около 400 нм.

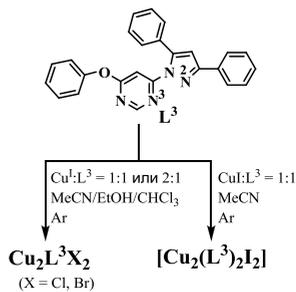


Схема 4. Синтез комплексов галогенидов меди(I) с L³

Спектры эмиссии комплексов смещены в длинноволновую область относительно спектра эмиссии соединения L³: $Cu_2L^3Cl_2$ $\lambda_{\max} \approx 700$ нм, $Cu_2L^3Br_2$ $\lambda_{\max} = 630$ нм, $[Cu_2(L^3)_2I_2]$ $\lambda_{\max} = 570$ нм, L³ $\lambda_{\max} = 382$ нм. Интенсивность ФЛ возрастает в следующем ряду: $Cu_2L^3Cl_2 < Cu_2L^3Br_2 < [Cu_2(L^3)_2I_2]$.

Таким образом, для всех галогенидных комплексов Cu(I) обнаружена однотипная зависимость интенсивности ФЛ от галогенид-иона. Для всех серий комплексов интенсивность ФЛ возрастает в ряду «хлорид-бромид-иодид». Для серии одноядерных комплексов $[CuL^1(PPh_3)X]$ ($X = Cl, Br, I$) удалось получить полный массив фотофизических, спектральных и структурных данных и выявить влияние галогенид-иона на строение и ФЛ свойства комплексов.

Фотофизические исследования комплексов $[CuL^1(PPh_3)X]$. В оптических спектрах поглощения в области 230-350 нм соединение L¹ имеет полосу с максимумом при 257 нм и плечами при 293 и 320 нм. Поглощение комплексов $[CuL^1(PPh_3)X]$ в этом интервале, по видимому, является результатом частичного перекрывания полос переходов с переносом заряда с металла на лиганд (MLCT) и полос, обусловленных внутрелигандными переходами. Однако полосы и плечи в спектрах комплексов $[CuL^1(PPh_3)X]$ в более длинноволновой области при 375-380 нм определяются только переходами MLCT. При возбуждении соеди-

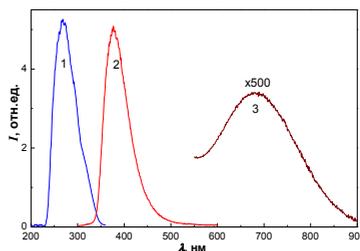


Рис. 7. Спектры возбуждения (1 – $\lambda = 377$ нм) и ФЛ (2 – $\lambda_{возб} = 270$ нм, 3 – $\lambda_{возб} = 420$ нм) комплекса $[CuL^1(PPh_3)I]$ в CH_2Cl_2

нения L^1 в CH_2Cl_2 ($\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм) в спектре ФЛ наблюдается одна полоса с максимумом при 377 нм и временем жизни 1.94 нс (табл. 3). Все комплексы $[CuL^1(PPh_3)X]$ в растворе ($\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм) демонстрируют одинаковые полосы люминесценции при 377 нм с близкими временами жизни и квантовыми выходами ФЛ (табл. 3), которые отвечают внутрiligандной люминесценции. При возбуждении волной из диапазона, относящегося к переходам MLCT ($\lambda_{\text{возб}} = 420$ нм), в спектре эмиссии комплекса $[CuL^1(PPh_3)I]$ обнаруживается новая широкая малоинтенсивная полоса с максимумом при 681 нм и временем жизни возбужденного состояния около 100 нс (рис. 7).

Длинное время жизни около 100 нс указывает на эмиссию из возбужденных состояний MLCT. Для этой полосы наблюдается низкий квантовый выход и малая по величине константа скорости излучательной релаксации. При возбуждении волной с $\lambda_{\text{возб}} = 420$ нм комплекс $[CuL^1(PPh_3)Br]$ тоже демонстрирует слабую эмиссию из MLCT состояний ($\lambda_{\text{макс}} = 680$ нм) с низким квантовым выходом (табл. 3). На рис. 8 показаны спектры возбуждения и ФЛ соединения L^1 и комплексов $[CuL^1(PPh_3)X]$ в твердом состоянии. Положения максимумов полос в спектрах ФЛ, квантовые выходы и времена жизни возбужденных состояний приведены в табл. 3. В поликристаллическом состоянии соединение L^1 в спектре ФЛ имеет два максимума (365 нм и 385 нм). Для определения времён жизни возбужденных состояний исследовали кинетику их распада. Для обработки кинетических кривых использовали биэкспоненциальное приближение, которое наилучшим образом описывает экспериментальные кривые (уравнение 1).

$$I(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (1),$$

где доля излучённых квантов в каждой экспоненте определяется произведением $A_i \tau_i$. Используя уравнение (1) определяли времена жизни возбужденных состояний для комплексов и соединения L^1 . Оценки квантовых выходов ФЛ были получены при помощи сравнения спектров комплексов и соединения L^1 со спектром антрацена.

Связь времён жизни и квантовых выходов с константами скорости излучательных и безызлучательных процессов определяется выражениями (2) и (3):

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (2);$$

$$\phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = k_r \tau \quad (3),$$

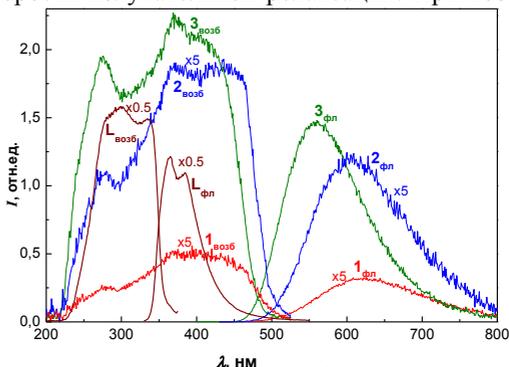


Рис. 8. Спектры возбуждения ($L^1_{\text{возб}}$, $1_{\text{возб}}$, $2_{\text{возб}}$, $3_{\text{возб}}$) и ФЛ ($L^1_{\text{фл}}$, $1_{\text{фл}}$, $2_{\text{фл}}$, $3_{\text{фл}}$) соединения L^1 и комплексов $[CuL^1(PPh_3)Cl]$ (1), $[CuL^1(PPh_3)Br]$ (2) и $[CuL^1(PPh_3)I]$ (3) в твердом состоянии

где k_r и k_{nr} – константы скорости безызлучательной и излучательной релаксации из возбужденного состояния в основное состояние, соответственно. Значения k_r и k_{nr} приведены в табл. 3.

Фотофизические параметры соединения L^1 не слишком изменяются при переходе от раствора к твёрдому состоянию. Напротив, фотофизические характеристики комплексов $[CuL^1(PPh_3)X]$ в твердом виде и в растворе существенно отличаются между собой. В спектрах ФЛ комплексов полоса при 377 нм исчезает. Вместо неё появляются новые полосы в области 560-620 нм – они аналогичны обнаруженным в растворе слабым полосам эмиссии при 680 нм для $[CuL^1(PPh_3)Br]$ и $[CuL^1(PPh_3)I]$. Таким образом, эти полосы ФЛ обусловлены переходами из состояний MLCT в основное состояние. Длинные времена жизни также указывают на этот механизм ФЛ. Для обработки кинетических кривых ФЛ комплексов в твердом состоянии использовали биэкспоненциальное приближение. Времена жизни возбуждённых состояний и константы k_r и k_{nr} приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Максимумы полос ($\lambda_{\text{макс}}$), квантовые выходы (φ) и времена жизни (τ) ФЛ для L^1 и комплексов $[CuL^1(PPh_3)X]$ в CH_2Cl_2 и в твёрдой фазе ($\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм)

соединение	$\lambda_{\text{макс}}/\text{нм}$	φ	$\tau_1/\text{нс}$	$A_1 \tau_1\%$	$\tau_2/\text{нс}$	$A_2 \tau_2\%$	$k_r/\text{с}^{-1}$	$k_{nr}/\text{с}^{-1}$
в растворе CH_2Cl_2								
L^1	377	0.34	1.94	99	3.8	1	1.75×10^8	3.40×10^8
$[CuL^1(PPh_3)Cl]$	377	0.31	1.92	98	4.3	2	1.60×10^8	3.60×10^8
$[CuL^1(PPh_3)Br]$	377	0.30	1.86	97	4.1	3	1.61×10^8	3.75×10^8
	~691	~0.001	25.6	100	-	-	$\sim 1 \times 10^4$	$\sim 1 \times 10^7$
$[CuL^1(PPh_3)I]$	377	0.295	1.94	98	6.7	2	1.52×10^8	3.63×10^8
	681	~0.003	96	100	-	-	$\sim 3 \times 10^4$	$\sim 1 \times 10^7$
в твёрдом состоянии								
			$\tau_1/\mu\text{с}$		$\tau_2/\mu\text{с}$			
L^1	365, 384	0.233	0.73×10^{-3}	5.8%	2.66×10^{-3}	94.2%	0.88×10^8	2.88×10^8
$[CuL^1(PPh_3)Cl]$	620	0.0169	0.60 ± 0.04	4%	3.59 ± 0.03	96%	0.47×10^4	2.74×10^5
$[CuL^1(PPh_3)Br]$	605	0.0627	0.58 ± 0.10	0.5%	8.82 ± 0.06	99.5%	0.71×10^4	1.06×10^5
$[CuL^1(PPh_3)I]$	559	0.294	1.22 ± 0.18	1%	11.6 ± 0.16	99%	2.53×10^4	0.61×10^5

Квантовый выход MLCT люминесценции комплекса $[CuL^1(PPh_3)I]$ в твёрдом состоянии сравним с квантовым выходом внутрiligандной люминесценции этого комплекса в растворе. Интересно, что величины $k_r \sim 10^4 \text{ с}^{-1}$ для MLCT люминесценции комплекса $[CuL^1(PPh_3)I]$ близки в обоих случаях: в растворе ($\lambda_{\text{макс}} = 681$ нм) и в твердом состоянии ($\lambda_{\text{макс}} = 559$ нм). Необходимо заметить, что при переходе от растворов к поликристаллическим образцам для комплексов $[CuL^1(PPh_3)Br]$ и $[CuL^1(PPh_3)I]$ происходит подавление безызлучательной релаксации состояний MLCT. Это приводит к возрастанию времён жизни возбуждённого состояния и квантовых выходов ФЛ при переходе от растворов к твёрдому телу. Уменьшение безызлучательных потерь при переходе от раствора к поликристаллическому образцу можно объяснить следующим образом: в твёрдом состоянии по сравнению с раствором снижена вероятность искажения тетраэдрической геометрии возбуждённого состояния

от тетраэдрической к квадратной [McMillin D.R., McNett K.M. *Chem. Rev.* – 1998. – V. 98. – P. 1201], а также уменьшаются колебания молекул.

Для поликристаллических образцов комплексов квантовый выход ФЛ и время жизни возбуждённых состояний возрастают в ряду $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Cl}] < [\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Br}] < [\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (табл. 3). Эта закономерность является результатом заметного возрастания излучательной релаксации возбуждённого состояния и синхронного подавления безызлучательной релаксации (k_r – растёт, k_{nr} – уменьшается). Причина подавления безызлучательной релаксации возбуждённого состояния, по-видимому, может быть объяснена следующим образом. В спектрах ФЛ комплексов стоксов сдвиг монотонно уменьшается в ряду $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Это говорит об эффективном подавлении геометрической релаксации возбуждённых состояний MLCT, т.е. в этом ряду координационный узел меньше искажается в сторону квадрата. Таким образом, степень искажения комплекса в возбуждённом состоянии уменьшается при переходе от хлоридного комплекса к иодидному. Эта тенденция коррелирует с тенденцией координационных узлов этих комплексов становиться более симметричными (оценки проведены из структурных данных), точнее более «тетраэдричными», в том же порядке: $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Таким образом, координационный узел комплекса $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$ является более близким к идеальному тетраэдру, а это в свою очередь говорит о том, что он имеет самый большой из всей серии комплексов энергетический зазор НОМО/LUMO [McMillin D.R., McNett K.M. *Chem. Rev.* – 1998. – V. 98. – P. 1201]. Известно, что, чем больше зазор между возбуждённым состоянием, из которого происходит эмиссия, и основным состоянием, тем меньше вероятность безызлучательных потерь [Riesgo E.C., Hu Y.-Z., Bouvier F., Thummel R.P., Scaltrito D.V., Meyer G.J. *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40, N 14. – P. 3413]. Эти рассуждения согласуются с наблюдаемым уменьшением константы безызлучательной релаксации в ряду исследованных комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ ($k_{nr} = 2.74 \times 10^5 \text{ c}^{-1}$), $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ ($k_{nr} = 1.06 \times 10^5 \text{ c}^{-1}$), $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$ ($k_{nr} = 0.61 \times 10^5 \text{ c}^{-1}$). Последовательное возрастание π -акцепторных свойств галогенид-ионов также может давать вклад в увеличение энергетического зазора между основным и возбуждёнными состояниями.

Безызлучательный переход из возбуждённого в основное состояние может быть подавлен не только уменьшением искажения возбуждённого состояния, но и уменьшением колебательного тушения. В ряду $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ снижаются частоты колебаний СН- и СН₂-групп и гетероароматических колец. Таким образом, этот фактор может давать вклад в уменьшение k_{nr} в ряду $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Cl}] > [\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Br}] > [\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$.

Комплексы Cu(I) с HL⁴ и HL⁵. Исследование люминесцентных свойств серий комплексов галогенидов Cu(I) с Lⁿ (n = 1, 2, 3), а также комплексов $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{SCN}]_n$ и $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2](\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ показало, что наиболее ярким свечением обладают комплексы иодида Cu(I). Принимая это во внимание, при получении комплексов Cu(I) с соединениями HL⁴ и HL⁵ были синтезированы двухъядерные комплексы иодида меди(I) $[\text{Cu}_2(\text{HL}^n)_2\text{I}_2]$ (n = 4, 5; строение комплексов

аналогично строению комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$, изображённого на рис. 1б) и разнолигандные одноядерные комплексы иодида меди(I) $[\text{Cu}(\text{HL}^4)(\text{PPh}_3)\text{I}] \cdot \text{MeCN}$ и $[\text{Cu}(\text{HL}^5)(\text{PPh}_3)\text{I}]$, как потенциально обладающие наибольшей интенсивностью люминесценции. Строение комплексных молекул в двух последних соединениях аналогично строению $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (рис. 1в).

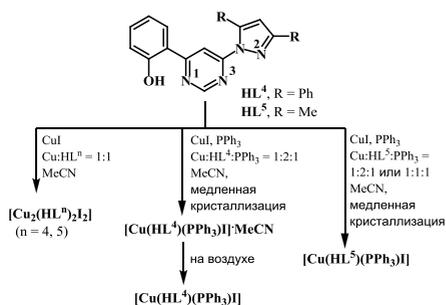


Схема 5. Синтез комплексов иодида Cu(I) с HL^4 и HL^5

Качественно обнаружено, что соединения HL^4 и HL^5 и полученные с этими лигандами комплексные соединения Cu(I) обладают ФЛ в видимой области спектра. Комплекс $[\text{Cu}(\text{HL}^5)(\text{PPh}_3)\text{I}]$ тушит люминесценцию.

Т а б л и ц а 4

Максимумы полос ($\lambda_{\text{макс}}$), квантовые выходы (φ) и времена жизни (τ) ФЛ для комплексов меди(I), соединений HL^4 и HL^5 в твердой фазе ($\lambda_{\text{возб}} = 320 \text{ нм}$)

соединение	$\lambda_{\text{макс}}/\text{нм}$	φ	$\tau/\text{мкс}$
HL^4	596	0.0022	$\tau_1 = 0.29 \times 10^{-3}$ (71 %), $\tau_2 = 0.61 \times 10^{-3}$ (29 %)
$[\text{Cu}(\text{HL}^4)(\text{PPh}_3)\text{I}]$	650	0.10	$\tau_1 = 0.349 \pm 0.042$ (1 %), $\tau_2 = 3.80 \pm 0.02$ (99 %)
$[\text{Cu}(\text{HL}^4)(\text{PPh}_3)\text{I}] \cdot \text{MeCN}$	628	0.15	$\tau_1 = 1.30 \pm 0.09$ (0.5 %), $\tau_2 = 6.13 \pm 0.01$ (99.5 %)
$[\text{Cu}_2(\text{HL}^4)_2\text{I}_2]$	668	0.15	$\tau_1 = 0.241 \pm 16$ (10 %), $\tau_2 = 0.929 \pm 0.011$ (90 %)
HL^5	550	0.27	$\tau = 1.87 \pm 0.01$
$[\text{Cu}_2(\text{HL}^5)_2\text{I}_2]$	693	0.0095	

На рис. 9 приведены спектры возбуждения и эмиссии поликристаллических комплексов Cu(I) с HL^4 , а также соединения HL^4 ($\lambda_{\text{возб}} = 320 \text{ нм}$). Для этих соединений были сделаны оценки квантовых выходов ФЛ и времён жизни возбуждённых состояний (табл. 4). Комплексы с HL^4 обладают фосфоресценцией с микросекундными временами жизни в оранжевой области спектра, соединение HL^4 демонстрирует флуоресценцию ($\tau \sim 0.3 \text{ нс}$, табл. 4). Интенсивность люминесценции комплексов превосходит интенсивность эмиссии свободного HL^4 , квантовый выход ФЛ комплексов Cu(I) на два порядка превышает данную характеристику для соединения HL^4 (табл. 4). Комплекс $[\text{Cu}_2(\text{HL}^5)_2\text{I}_2]$ обладает очень слабой эмиссией в сравнении с соединением HL^5 (табл. 4).

Для двухъядерных комплексов $[\text{Cu}_2(\text{L}^n)_2\text{I}_2]$ ($n = 1-4$) получены спектры ФЛ при двух температурах – 300К и 80К. В спектрах этих комплексов при охла-

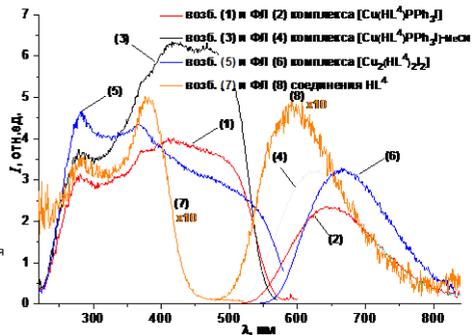


Рис. 9. Спектры возбуждения и ФЛ комплексов Cu(I) с HL^4 и соединения HL^4

ждении наблюдается смещение полосы эмиссии в длинноволновую область примерно на 20 нм.

Смешанновалентные комплексы меди(I,II)

Обнаружено, что в растворах, содержащих CuBr_2 и соединения L^n ($n = 1, 2, 3$) происходит восстановление Cu(II) до Cu(I,II) (схема 6). Восстановителем, по-видимому, является бромид-ион. Заместитель в положении 6 пиримидинового цикла заметно влияет на строение образующихся смешанновалентных комплексов меди(I,II).

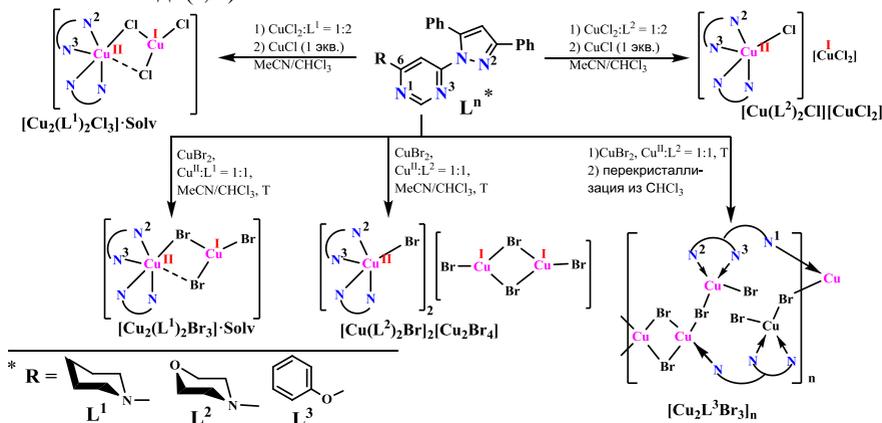


Схема 6. Синтез смешанновалентных комплексов Cu(I,II)

С соединением L^1 (в положении 6 пиримидинового цикла находится пиперидино-группа) образуются двухъядерные комплексы $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Br}_3]\cdot\text{Solv}$ ($\text{Solv} = \text{CHCl}_3, \text{EtOH}$; схема 6, табл. 5), в которых атомы Cu соединены мостиковым бромид-ионом. С соединением L^2 (в положении 6 находится морфолино-группа) образуется ионный комплекс – $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$, в котором ион Cu^{2+} находится в комплексном катионе, ион Cu^+ – в комплексном анионе. С соединением L^3 (в положении 6 находится фенокси-группа) образуется полимерный комплекс $[\text{Cu}_2\text{L}^3\text{Br}_3]_n$. Атомы Cu в этом комплексе связываются в бесконечные цепочки за счёт того, что в координации, помимо атомов N^2 пиразольного и N^3 пиримидинового циклов, ещё участвует атом N^1 пиримидинового цикла. Такая тридентатная мостиково-циклическая координация 4-(1*H*-пирозол-1-ил)пиримидинового лиганда наблюдается впервые. По-видимому, это обусловлено стерической доступностью атома N^1 пиримидинового цикла. Фенокси-группа в положении 6 пиримидинового цикла развёрнута в противоположную сторону от этого атома азота. Стоит отметить, что в растворах CuBr_2 и HL^4 окислительно-восстановительной реакции не наблюдается, в твёрдую фазу выделяется только тетраэдрический комплекс Cu(II) – $[\text{CuHL}^4\text{Br}_2]$.

Смешанновалентные комплексы хлорида Cu(I,II) были получены методом взаимодействия комплексов $[\text{Cu}(\text{L}^n)_2\text{Cl}_2]$ ($n = 1, 2$; схема 6) и CuCl в ацетонит-

рильных растворах. Комплексы $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_3]\cdot\text{Solv}$ ($\text{Solv} = \text{MeCN}, \text{CHCl}_3$) имеют двухъядерное молекулярное строение, подобное комплексам $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Br}_3]\cdot\text{Solv}$, атомы Cu соединены мостиковым хлорид-ионом. Комплекс $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Cl}][\text{CuCl}_2]$ имеет ионное строение, в этом соединении ион Cu^{2+} находится в комплексном катионе, ион Cu^+ – в комплексном анионе.

Таким образом, комплексы как хлорида Cu(I,II), так и бромиды Cu(I,II) с L^1 имеют сходное двухъядерное молекулярное строение, тогда как соединения с лигандом L^2 имеют ионное строение. Полученные комплексы Cu(I,II) не обладают люминесценцией.

Т а б л и ц а 5

Методы характеристики смешанновалентных комплексов галогенидов Cu(I,II)

соединение	методы характеристики	данные о люминесценции
$[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Br}_3]\cdot\text{EtOH}$	РСА, анализ на Cu	не обладает ФЛ
$[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Br}_3]\cdot\text{CHCl}_3$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК, $\mu_{\text{эф}}$, ЭПП	не обладает ФЛ
$[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_3]\cdot\text{MeCN}$	РСА, ИК, $\mu_{\text{эф}}$	не обладает ФЛ
$[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_3]\cdot\text{CHCl}_3$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК, ЭПП	не обладает ФЛ
$[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Cl}][\text{CuCl}_2]$	CHN-анализ, РСА	не обладает ФЛ
$[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}][\text{Cu}_2\text{Br}_4]$	CHN-анализ, РСА	не обладает ФЛ
$[\text{Cu}_2\text{L}^3\text{Br}_3]_n$	РСА	не обладает ФЛ

* $\mu_{\text{эф}}$ – эффективный магнитный момент

Комплексы цинка(II) и кадмия(II)

Комплексы Zn(II) и Cd(II) были получены методом непосредственного взаимодействия соли металла и лиганда в растворе (схема 7). Во всех комплексах молекулы лигандов ($\text{L}^1, \text{L}^2, \text{L}^3$ и HL^4) координируются к атому металла бидентатно-циклическим способом. В комплексах Zn(II) стехиометрии M:L = 1:1 координационный узел – искажённый тетраэдр ZnN_2X_2 , к атому металла координирована одна молекула лиганда и два галогенид-иона (рис. 10). В комплексных соединениях $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]\cdot\text{Solv}$ атом металла находится в искажённо-октаэдрическом окружении (рис. 11).

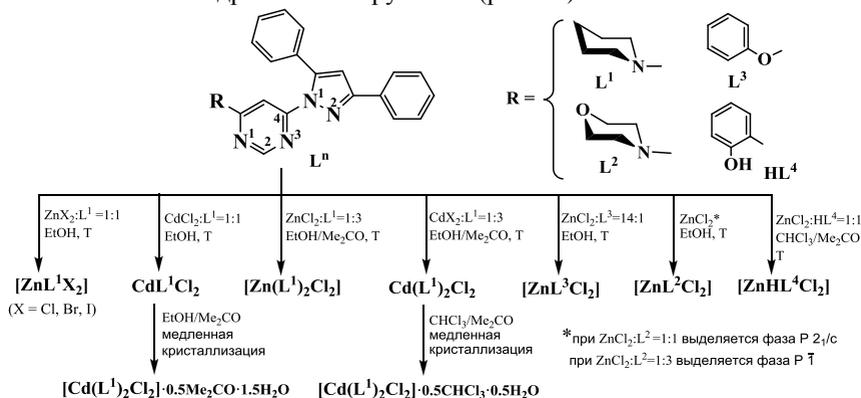


Схема 7. Синтез комплексов Zn(II) и Cd(II)

Для комплексов Zn(II) и Cd(II) с L^1 обнаружена яркая синяя фотолюминесценция (рис. 12). Для этой серии выявлены следующие закономерности интенсивности ФЛ от состава соединения. Во-первых, по своей интенсивности люминесценции комплексы цинка превосходят комплексы кадмия той же стехиометрии. Во-вторых, интенсивность люминесценции возрастает при переходе от ML^1Cl_2 к $M(L^1)_2Cl_2$ ($M = Zn, Cd$). Таким образом, интенсивность люминесценции возрастает в ряду $CdL^1Cl_2 < [ZnL^1Cl_2] < Cd(L^1)_2Cl_2 < [Zn(L^1)_2Cl_2]$. В-третьих, интенсивность ФЛ зависит от галогенид-иона: она возрастает в ряду $[ZnL^1I_2] < [ZnL^1Br_2] < [ZnL^1Cl_2]$. Форма спектров ФЛ комплексов $[ZnL^1X_2]$ ($X = Cl, Br, I$), $[Zn(L^1)_2Cl_2]$, CdL^1Cl_2 , $Cd(L^1)_2Cl_2$, $[ZnL^2Cl_2]$ и $[ZnL^3Cl_2]$ сходна с формой спектров люминесценции соединений L^1 , L^2 и L^3 . Максимумы эмиссии всех спектров располагаются в сравнительно небольшом диапазоне – 385–420 нм. На этом основании можно предположить, что люминесценция, как в случае соединений L^1 , L^2 и L^3 , так и в случае комплексов Zn(II) и Cd(II), осуществляется за счёт внутрелигандных переходов.

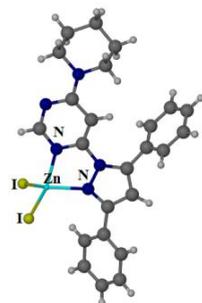


Рис. 10. Строение комплекса $[ZnL^1I_2]$

Т а б л и ц а 6

Методы характеристики комплексов Zn(II) и Cd(II) и данные об их ФЛ свойствах

соединение	методы характеристики	данные об эмиссионных свойствах
$[ZnL^1Cl_2]$	CHN-анализ, PCA, РФА, ИК	спектры возбуждения и ФЛ при 300К
$[ZnL^1Br_2]$	CHN-анализ, PCA, РФА, ИК	спектры возбуждения и ФЛ 300К
$[ZnL^1I_2]$	CHN-анализ, PCA, РФА, ИК	спектры возбуждения и ФЛ при 300К
CdL^1Cl_2	CHNCd-анализ, РФА, ИК	спектры возбуждения и ФЛ при 300К
$[Zn(L^1)_2Cl_2]$	CHN-анализ, PCA, РФА, ИК	спектры возбуждения и ФЛ при 300К
$Cd(L^1)_2Cl_2$	CHN-анализ, РФА, ИК	спектры возбуждения и ФЛ при 300К
$[Cd(L^1)_2Cl_2] \cdot 0.5Me_2CO \cdot 1.5H_2O$	PCA	нет данных
$[Cd(L^1)_2Cl_2] \cdot 0.5CHCl_3 \cdot 0.5H_2O$	PCA	нет данных
$[ZnL^2Cl_2]$ ($P2_1/c$)	PCA	нет данных
$[ZnL^2Cl_2]$ ($P\bar{1}$)	CHN-анализ, PCA, РФА	спектры возбуждения и ФЛ при 300 и 80К
$[ZnL^3Cl_2]$	CHN-анализ, PCA	спектры возбуждения и ФЛ при 300 и 80К
$[Zn(HL^4)Cl_2]$	CHN-анализ, PCA, РФА, ИК	спектры возбуждения и ФЛ при 300 и 80К

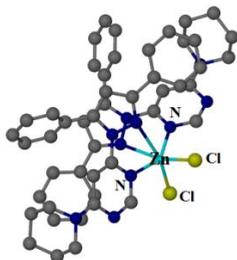


Рис. 11. Строение комплекса $[Zn(L^1)_2Cl_2]$

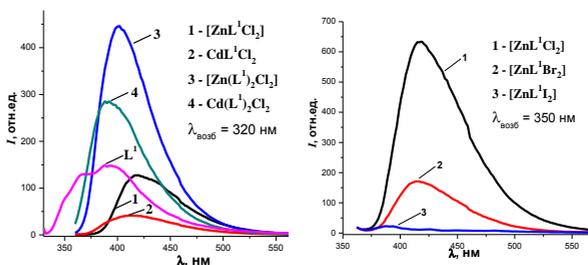


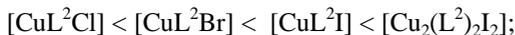
Рис. 12. Спектры ФЛ комплексов Zn(II) и Cd(II) с L^1 и соединения L^1 (слева). Спектры ФЛ комплексов $[ZnL^1X_2]$

Комплекс $[\text{Zn}(\text{HL}^4)\text{Cl}_2]$ демонстрирует необычную для комплексов $\text{Zn}(\text{II})$ красную люминесценцию ($\lambda_{\text{макс}} = 611 \text{ нм}$), свободный лиганд HL^4 обладает жёлтой эмиссией. При исследовании эмиссионных свойств комплексов $\text{Zn}(\text{II})$ при разных температурах было обнаружено, что интенсивность ФЛ комплекса $[\text{ZnL}^2\text{Cl}_2] (\text{P} \bar{1})$ увеличивается примерно в 10 раз при 80К по сравнению с эмиссией при 300К.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза и получены 47 новых комплексных соединений $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Cu}(\text{I,II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ и $\text{Cd}(\text{II})$ с производными 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина. Строение 40 комплексных соединений и 5 лигандов установлено методом РСА. Выявлено влияние лиганда и аниона на строение комплексов. Комплексы $[\text{ZnL}^n\text{Hal}_2]$ ($n = 1-4$), $[\text{M}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$), $[\text{CuL}^n\text{Hal}]$ ($n = 1, 2$) и $[\text{CuL}^n(\text{PPh}_3)\text{Hal}]$ ($n = 1, 2, 4, 5$) имеют одноядерное строение. Комплексы $[\text{Cu}_2(\text{L}^n)_2\text{I}_2]$ ($n = 1-5$) имеют двухъядерное строение благодаря мостиковой функции иодид-иона. В случае лиганда L^2 возможно получение как двухъядерного комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$, так и одноядерного – $[\text{CuL}^2\text{I}]$. Установлено, что использование в качестве аниона амбидентатного лиганда SCN^- приводит к получению полимерного комплекса $\text{Cu}(\text{I})$. Показано, что ион BF_4^- выступает как внешнесферный анион в комплексах $\text{Cu}(\text{I})$, и как лиганд в комплексе $\text{Cu}(\text{II})$. В большинстве комплексов молекулы лигандов – $\text{L}^1, \text{L}^2, \text{L}^3, \text{HL}^4, \text{HL}^5$ – координируются к ионам металлов бидентатно-циклическим способом. В комплексе $[\text{Cu}_2\text{L}^3\text{Br}_3]_n$ молекула L^3 координируется к атому Cu тридентатным мостиково-циклическим способом.
2. Установлено, что в растворах, содержащих CuBr_2 и соединения L^n ($n = 1, 2, 3$), происходит восстановление $\text{Cu}(\text{II})$ до $\text{Cu}(\text{I,II})$, в твёрдую фазу выделяются комплексы $\text{Cu}(\text{I,II})$. Заместитель в положении 6 пиримидинового цикла влияет на строение образующихся твёрдых фаз смешанновалентных комплексов меди(I,II). С соединением L^1 (в положении 6 находится пиперидино-группа) образуются комплексы $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Br}_3] \cdot \text{Solv}$, в которых атомы Cu соединены мостиковым бромид-ионом. С соединением L^2 (в положении 6 находится морфолино-группа) образуется ионный комплекс – $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$, в котором ион Cu^{2+} находится в комплексном катионе, ион Cu^+ – в комплексном анионе. С соединением L^3 (в положении 6 находится фенокси-группа) образуется полимерный комплекс $[\text{Cu}_2\text{L}^3\text{Br}_3]_n$. Показано, что взаимодействие $[\text{Cu}(\text{L}^n)_2\text{Cl}_2]$ ($n = 1, 2$) и CuCl в ацетонитрильных растворах приводит к получению аналогичных смешанновалентных комплексов хлорида меди(I,II). Комплексы $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_3] \cdot \text{MeCN}$ и $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_3] \cdot \text{CHCl}_3$ имеют двухъядерное строение, атомы Cu соединены мостиковым хлорид-ионом. Комплекс $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Cl}][\text{CuCl}_2]$ имеет ионное строение.
3. Обнаружено, что комплексы $\text{Cu}(\text{I})$ обладают фотолюминесценцией в диапазоне цветов от жёлто-зелёного до оранжевого ($\lambda_{\text{макс}} = 550 - 640 \text{ нм}$). Смеще-

ние полосы эмиссии в длинноволновую область относительно спектров лигандов свидетельствует об эмиссии из возбуждённых состояний с переносом заряда (MLCT). Для комплексов меди(I) наблюдается зависимость интенсивности фотолюминесценции от неорганического аниона. Для пяти серий комплексов определены сравнительные ряды интенсивности фотолюминесценции:



Таким образом, для галогенидных комплексов интенсивность люминесценции всегда возрастает в ряду хлорид < бромид < иодид.

4. Для серии комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Hal}]$ и соединения L^1 проведены детальные фотохимические исследования – определены квантовые выходы, времена жизни и константы скорости излучательных и безызлучательных переходов из возбуждённых состояний. Установлено, что квантовые выходы увеличиваются в ряду комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ ($\varphi = 1.7\%$) < $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ ($\varphi = 6.3\%$) < $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$ ($\varphi = 29\%$). Соединение L^1 обладает флуоресценцией, комплексы обладают фосфоресценцией. В ряду $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$, $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Br}]$, $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$ возрастает константа скорости излучательных и уменьшается константа скорости безызлучательных процессов. Установлены корреляции структурных и спектроскопических данных с фотохимическими свойствами для комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Hal}]$. Более симметричное строение координационного узла и подавление колебательного тушения люминесценции приводит к уменьшению k_{nr} , увеличению времен жизни возбужденных состояний и квантовых входов.
5. Установлено, что положение полосы люминесценции в получаемых комплексах зависит от природы заместителя в положении 6 пиримидинового цикла в молекулах лигандов. При переходе от лигандов L^1 , L^2 , L^3 (пиперидино-, морфолино- и фенокси-группы) к лигандам HL^4 и HL^5 (гидроксифенильная группа) наблюдается смещение полосы эмиссии как лигандов, так и комплексов, в красную область. Замена фенильных групп на метильные в пиразольном цикле лигандов (HL^4 и HL^5) приводит к резкому уменьшению квантовых выходов комплексов меди(I).
6. Обнаружена синяя фотолюминесценция для комплексов Zn(II) и Cd(II) с L^n ($n = 1, 2, 3$). Комплекс $[\text{Zn}(\text{HL}^4)\text{Cl}_2]$ обладает необычным для комплексов цинка(II) красным свечением.

Для комплексов $[\text{ZnL}^1\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) обнаружена зависимость интенсивности люминесценции от галогенид-иона: интенсивность возрастает в ряду $[\text{ZnL}^1\text{I}_2] < [\text{ZnL}^1\text{Br}_2] < [\text{ZnL}^1\text{Cl}_2]$, в отличие от комплексов галогенидов Cu(I) .

Для серии комплексов Zn(II) и Cd(II) с L¹ обнаружена зависимость интенсивности люминесценции от стехиометрии и от входящего в состав комплекса иона металла: интенсивность возрастает в ряду CdL¹Cl₂ < [ZnL¹Cl₂] < Cd(L¹)₂Cl₂ < [Zn(L¹)₂Cl₂].

Основное содержание диссертации изложено в следующих статьях:

1. 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 novel chelating 4-(3,5-diphenyl-1H-pyrazol-1-yl)-6-(piperidin-1-yl)pyrimidine ligand: synthesis and crystal structures. Lone pair-π, C-H...π, π-π and C-H...A (A=N, Cl) non-covalent interactions // *Inorg. Chim. Acta.* – 2010. – V. 363. – P. 1547-1555.
2. 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-1H-pyrazol-1-yl)-6-(piperidin-1-yl)pyrimidine (L): Synthesis, structure, luminescence. Double lone pair-π interactions in the structure of ZnL₂Cl₂ // *Inorg. Chim. Acta.* – 2011. – V. 371. – P. 88-94.
3. 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-1H-pyrazol-1-yl)-6-(piperidin-1-yl)pyrimidine (L): synthesis, structures and luminescence // *Inorg. Chim. Acta.* – 2012. – V. 386. – P. 116-121.
4. 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-1H-pyrazol-1-yl)-6-(piperidin-1-yl)pyrimidine. Luminescence of copper(I) complexes // *Polyhedron* – 2013. – V 57. – P. 1-13.
5. 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.

Благодарности:

В.П. Кривопалову, Г.Г. Москаленко и Е.Б. Николаенковой за синтез органических лигандов;

д.х.н., проф. В.Ф. Плюснину, А.С. Купрякову и к.ф.-м.н. М.И. Рахмановой за фотохимические исследования;

к.х.н. Н.В. Первухиной, к.х.н. Д.Ю. Наумову и к.х.н. Н.В. Куратьевой за проведение РСА и расшифровку структур комплексов и лигандов;

к.х.н. Л. А. Шелудяковой за съёмку и помощь в интерпретации ИК-спектров;

к.х.н. И.В. Королькову и к.х.н. А.В. Алексееву за рентгенофазный анализ порошков комплексов и лигандов и помощь в интерпретации результатов;

к.х.н. А.П. Зубаревой и к.х.н. О.С. Кошеевой за проведение элементного анализа;

к.х.н. Е.Г. Богуславскому за запись, обработку и интерпретацию спектров ЭПР;

В.А. Далецкому за измерения магнитных моментов комплексов меди(II) и меди(I,II).

ВИНОГРАДОВА Катерина Александровна

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
КОМПЛЕКСОВ МЕДИ, ЦИНКА И КАДМИЯ
С 4-(1H-ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)ПИРИМИДИНАМИ**

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

Подписано к печати и в свет 24.11.2014.

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

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 316

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090