

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

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

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук

БУШУЕВ Марк Борисович

Новосибирск – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список обозначений	4
ВВЕДЕНИЕ	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1. Люминесценция.....	9
1.1.1. Явление люминесценции.....	9
1.1.2. Люминесцирующие соединения меди(I)	9
1.1.2.1. Люминесцирующие многоядерные соединения меди(I).....	11
1.1.2.2. Люминесцирующие одноядерные комплексы меди(I)	12
1.1.2.2.1. Комплексы типа $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NN})\text{PP}]^+$ и $[\text{Cu}(\text{NN})\text{PX}]$	12
1.1.2.2.2. Комплексы Cu(I) с пиразолилпиридинами.....	13
1.1.3. Люминесцирующие комплексы Cu(I,II) и Cu(II).....	15
1.1.4. Люминесцирующие комплексы цинка(II) и кадмия(II).....	17
1.1.4.1. Комплексы Zn(II) с пиразолилпиридинами	17
1.1.4.2. Комплексы Cd(II) с пиразолилпиридинами.....	18
1.1.4.3. Комплексы Zn(II) и Cd(II) с пиразолилхинолинами	18
1.1.4.4. Механизмы фотолюминесценции комплексов Zn(II) и Cd(II).....	19
1.2. Комплексы с пиразолилпиримидинами	21
1.2.1. Комплексы с 4-(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидинами	22
1.2.2. Комплексы с 4,6-бис(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидинами	25
1.2.3. Комплексы с 2,4-бис(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидинами и с 2,6-бис(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)- пиримидинами	30
1.2.4. Комплексы с 2,4,6-трис(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидинами.....	31
1.2.5. Комплексы с 2-(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидинами	32
1.2.6. Комплексы с 5-(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидинами	51
1.2.7. Заключение к части «Комплексы с пиразолилпиримидинами»	52
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	54
2.1. Исходные вещества	54
2.2. Синтез комплексов с 4-(3,5-дифенил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-6-(пиперидин-1-ил)пиримидином (L^1).....	55
2.3. Синтез комплексов с 4-(3,5-дифенил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-6-морфолинопиримидином (L^2).....	62
2.4. Синтез комплексов с 4-(3,5-дифенил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-6-феноксипиримидином (L^3).....	65
2.5. Синтез комплексов с 2-(6-(3,5-дифенил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидин-4-ил)фенолом (HL^4)... 67	
2.6. Синтез комплексов с 2-(6-(3,5-диметил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидин-4-ил)фенолом (HL^5)... 68	
2.7. Методы исследования и характеристики.....	69
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	73
3.1. Лиганды, использованные в работе.....	73
3.2. Комплексы меди(II) и меди(I).....	75
3.2.1. Комплексы меди(II) и меди(I) с лигандом L^1	75
3.2.1.1. Комплексы галогенидов меди(II) и меди(I)	75
3.2.1.1.1. Синтез комплексов меди(II).....	75
3.2.1.1.2. Синтез комплексов меди(I).....	76
3.2.1.1.3. Строение комплексов галогенидов меди(II)	77
3.2.1.1.4. Строение комплексов галогенидов меди(I).....	80
3.2.1.1.5. ИК-спектры комплексов меди и соединения L^1	81
3.2.1.1.6. Магнитные моменты комплексов Cu(II)	83
3.2.1.2. Разнолигандные комплексы галогенидов меди(I) – $[\text{Cu}L^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$	83
3.2.1.2.1. Синтез комплексов $[\text{Cu}L^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$	83
3.2.1.2.2. Строение комплексов $[\text{Cu}L^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$	84
3.2.1.2.3. ИК-спектры комплексов $[\text{Cu}L^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$	85

3.2.1.3.	Комплексы тетрафторобората меди(II) и меди(I)	87
3.2.1.3.1.	Синтез комплексов тетрафторобората меди(II) и меди(I)	87
3.2.1.3.2.	Строение комплексов тетрафторобората меди(II) и меди(I)	88
3.2.1.3.3.	Координация иона BF_4^- в комплексе $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	89
3.2.1.3.4.	ИК-спектры комплексов тетрафторобората меди(II) и меди(I).....	90
3.2.1.4.	Комплекс тиоцианата меди(I)	91
3.2.1.4.1.	Синтез тиоцианата меди(I)	91
3.2.1.4.2.	Строение комплекса тиоцианата меди(I)	92
3.2.1.4.3.	ИК-спектр комплекса тиоцианата меди(I)	92
3.2.1.5.	Фотолуминесцентные свойства комплексов меди(I) с лигандом L^1	93
3.2.2.	Комплексы меди(I) с лигандом L^2	97
3.2.2.1.	Синтез комплексов меди(I) с лигандом L^2	97
3.2.2.2.	Строение комплексов меди(I) с лигандом L^2	99
3.2.2.3.	ИК-спектры комплексов меди(I) и соединения L^2	101
3.2.2.4.	Фотолуминесценция комплексов меди(I) и соединения L^2	102
3.2.3.	Комплексы меди(I) с лигандом L^3	105
3.2.3.1.	Синтез комплексов меди(I) с лигандом L^3	105
3.2.3.2.	Строение комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2\text{I}_2]$	106
3.2.3.3.	ИК-спектры комплексов меди(I) с лигандом L^3	106
3.2.3.4.	Фотолуминесцентные свойства комплексов меди(I) с лигандом L^3	107
3.2.4.	Заключение к разделам «Комплексы Cu(II) и Cu(I) с лигандами L^n ($n = 1-3$)»	108
3.2.5.	Детальные фотохимические исследования комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$	109
3.2.6.	Комплексы меди(I) с лигандами HL^4 и HL^5	114
3.2.6.1.	Синтез комплексов меди(I) с лигандами HL^4 и HL^5	114
3.2.6.1.1.	Синтез комплексов $[\text{Cu}_2(\text{HL}^n)_2\text{I}_2]$ ($n = 4, 5$).....	114
3.2.6.1.2.	Синтез комплекса $[\text{Cu}(\text{HL}^4)(\text{PPh}_3)\text{I}] \cdot \text{MeCN}$	115
3.2.6.1.3.	Синтез комплекса $[\text{Cu}(\text{HL}^5)(\text{PPh}_3)\text{I}]$	116
3.2.6.2.	Строение комплексов меди(I) с лигандами HL^4 и HL^5	116
3.2.6.3.	ИК-спектры комплексов меди(I) с лигандами HL^4 и HL^5	117
3.2.6.4.	Фотолуминесценция комплексов меди(I) с лигандами HL^4 и HL^5	118
3.2.7.	Исследование фотолуминесценции комплексов Cu(I) при разных температурах.....	119
3.3.	Смешанновалентные комплексы меди(I,II).....	121
3.3.1.	Смешанновалентные комплексы меди(I,II) с лигандом L^1	121
3.3.1.1.	Синтез комплексов меди(I,II) с лигандом L^1	121
3.3.1.2.	Строение комплексов $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Br}_3] \cdot \text{EtOH}$, $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Br}_3] \cdot \text{CHCl}_3$, $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_3] \cdot \text{MeCN}$, $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_3] \cdot \text{CHCl}_3$	123
3.3.1.3.	ИК-спектры комплексов меди(I,II) с лигандом L^1	124
3.3.1.4.	ЭПР комплексов меди(II) и меди(I,II)	125
3.3.2.	Смешанновалентные комплексы меди(I,II) с лигандом L^2	127
3.3.3.	Смешанновалентный комплекс бромиды меди(I,II) с лигандом L^3	128
3.3.4.	Заключение к разделу «Смешанновалентные комплексы меди(I,II)».....	130
3.4.	Комплексы цинка(II) и кадмия(II).....	131
3.4.1.	Комплексы цинка(II) и кадмия(II) с лигандом L^1	131
3.4.1.1.	Синтез комплексов цинка(II) и кадмия(II)	131
3.4.1.2.	Строение комплексов цинка(II) и кадмия(II).....	132
3.4.1.2.1.	Общая часть.....	132
3.4.1.2.2.	Строение комплексов $[\text{ZnL}^1\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)	132
3.4.1.2.3.	Строение комплекса $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$	133
3.4.1.2.4.	Строение комплексов $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{Me}_2\text{CO} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{CHCl}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	134

3.4.1.3.	ИК-спектры комплексов цинка(II) и кадмия(II)	135
3.4.1.4.	Фотолюминесцентные свойства комплексов цинка(II) и кадмия(II)	136
3.4.2.	Комплексы цинка(II) с лигандом L^2	138
3.4.2.1.	Синтез полиморфов $[ZnL^2Cl_2]$ ($P2_1/c$ и $P\bar{1}$)	138
3.4.2.2.	Строение полиморфов $P2_1/c$ и $P\bar{1}$	139
3.4.2.3.	Фотолюминесцентные свойства комплекса $[ZnL^2Cl_2]$ ($P\bar{1}$)	139
3.4.3.	Комплекс цинка(II) с лигандом L^3	140
3.4.4.	Комплекс цинка(II) с лигандом HL^4	141
3.4.5.	Заключение к разделу «Комплексы цинка(II) и кадмия(II)»	143
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ		144
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ		146

Список обозначений

ФЛ – фотолюминесценция

MLCT – перенос заряда металл-лиганд (metal-to-ligand charge transfer)

ϕ – квантовый выход фотолюминесценции

τ – время жизни возбуждённого состояния

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

OLED – органические светоизлучающие диоды (organic light-emitting diode)

LEC – органическая светоизлучающая электрохимическая ячейка (light-emitting electrochemical cell)

ТГФ – тетрагидрофуран

dmf – диметилформамид

dmsO – диметилсульфоксид

NN – бидентатный азотсодержащий лиганд

PP – бидентатный фосфорсодержащий лиганд

PPh_3 – трифенилфосфин

COD – циклооктадиен-1,5

Py – пиридин

КЧ – координационное число

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Одним из развивающихся направлений координационной химии является получение 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 (OLED). Комплексы Cu(I) и Zn(II) с гетероароматическими лигандами являются одним из основных классов соединений, обладающих люминесценцией. Достоинством этих металлов является 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. 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 – 4-(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-(пиперидин-1-ил)пиримидином (L^1), 4-(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-морфолинопиримидином (L^2), 4-(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-феноксипиримидином (L^3), 2-(6-(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)пиримидин-4-ил)фенолом (HL^4) и 2-(6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)пиримидин-4-ил)фенолом (HL^5);
- исследование строения и состава полученных координационных соединений различными методами (элементный анализ, рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, инфракрасная спектроскопия);
- исследование фотолюминесцентных 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 некоторых комплексов

Научная новизна. Впервые получены и охарактеризованы комплексы Cu(II), Cu(I,II), Cu(I), Zn(II) и Cd(II) с производными 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина. Исследованы люминесцентные свойства этих соединений.

Исследовано влияние органического лиганда и аниона на состав, строение и люминесцентные свойства комплексов. Выявлено влияние заместителя в положении 6 пиримидинового цикла, а также, для серии комплексов с лигандам HL^4 и HL^5 , влияние заместителей в пиразольном цикле на люминесцентные свойства комплексов. Обнаружено сильное влияние аниона, входящего в состав комплексов, на люминесценцию комплексов.

Установлено строение 40 комплексных соединений и 5 лигандов на основании данных рентгеноструктурного анализа.

Практическая значимость. Предложены подходы к синтезу комплексов Cu(I) типа $[Cu(NN)PX]$ (N – 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 идентификации 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.

Личный вклад автора. Личный вклад автора состоит в разработке методик синтеза комплексов, получении монокристаллов комплексов, пригодных для проведения рентгеноструктурного анализа (РСА), проведении анализа на содержание металла в комплексах и обработке полученных данных по люминесценции, ИК-спектроскопии, РФА. Планирование эксперимента, обсуждение, интерпретация и обобщение результатов, подготовка научных статей к печати проходила совместно с научным руководителем.

Апробация работы. Основная часть работы была представлена на следующих конференциях. Международная научная студенческая конференция (2009 и 2011 годы). 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.

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, 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).

Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук. (Приоритетное направление V.44. Фундаментальные основы химии. Проект V.44.4.10. Номер гос. регистрации: 01201351860).

Исследования по теме диссертационной работы были поддержаны грантом РФФИ (проект № 12-03-31266 мол_а «Люминесцирующие комплексы Cu(I) и Zn(II) с лигандами – производными 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина»).

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Люминесценция

1.1.1. Явление люминесценции

По определению С. И. Вавилова: “люминесценция это избыток над температурным излучением тела в том случае, если это избыточное излучение обладает конечной длительностью примерно от 10^{-10} сек и больше”. Сущность явления люминесценции заключается в том, что при поглощении энергии атом (или молекула) из основного состояния (S_0) переходит в возбуждённое состояние (S_1 , S_2 и т.д.), откуда через некоторое время происходит безызлучательный переход на промежуточный энергетический уровень (S_1), а далее с испусканием квантов света (как правило, в видимой области) с частотой меньшей или равной частоте поглощённого света (правило Стокса) происходит переход с S_1 на S_0 (рис. 1). Излучательные и безызлучательные переходы характеризуются соответствующими константами скорости – константой скорости излучательных переходов (k_r) и константой скорости безызлучательных переходов (k_{nr}).

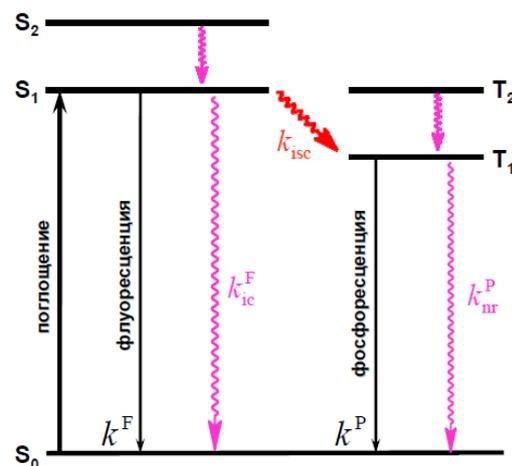


Рис. 1. Механизмы флуоресценции и фосфоресценции

Существуют различные способы возбуждения атомов (или молекул), по которым классифицируют люминесценцию. Одним из широко используемых способов является фотолюминесценция. При фотолюминесценции возбуждение системы производится электромагнитным излучением оптических частот [1,2].

Переходы между основным и возбуждёнными состояниями молекулы характеризуется спектром поглощения, а из возбуждённого в основное – спектрами испускания или люминесценции. Важной характеристикой люминофора является квантовый выход (Φ), который представляет собой отношение числа излучённых квантов к числу поглощённых. Если для данного вещества отсутствуют безызлучательные переходы, квантовый выход может быть равен единице. Ещё одной характеристикой люминофоров служит длительность свечения, точнее, время послесвечения. По длительности свечения после прекращения возбуждения люминесценцию разделяют на флуоресценцию (10^{-9} – 10^{-7} с) и фосфоресценцию (10^{-4} – 10^{-2} с) [1,2].

1.1.2. Люминесцирующие соединения меди(I)

По данным поисковой системы SciFinder литература по люминесценции комплексов меди(I) насчитывает около 570 ссылок на статьи и обзоры.

Существует ряд обзоров, посвящённых фотохимическим свойствам $Cu(I)$ [3-13].

В обзоре [5] анализируются природа фотохимических процессов в системах $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$, где phen – 1,10-фенантролин и его производные. Обзор Форда 1999 года посвящён фотолюминесцентным свойствам полиядерных соединений меди(I) [7]. В более позднем обзоре Армароли 2007 года наряду с системами $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$, где NN – бидентатный азотсодержащий лиганд, рассматриваются фотохимия и фотофизика разнолигандных дииминовых/дифосфиновых систем $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$, где PP – бидентатный фосфиновый лиганд) (рис. 2) и галогенидных кластеров¹ [10]. Также в обзоре [10] освещаются OLED и LEC устройства на основе соединений меди(I). В обзоре [11] рассматривается люминесценция комплексных соединений $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$, $[\text{Cu}(\text{PP})_2]^+$ и $[\text{Cu}(\text{NP})(\text{PP})]^+$. Обзор Тсуге посвящен люминесцирующим комплексам меди(I), содержащим мостиковые галогенид ионы [13].

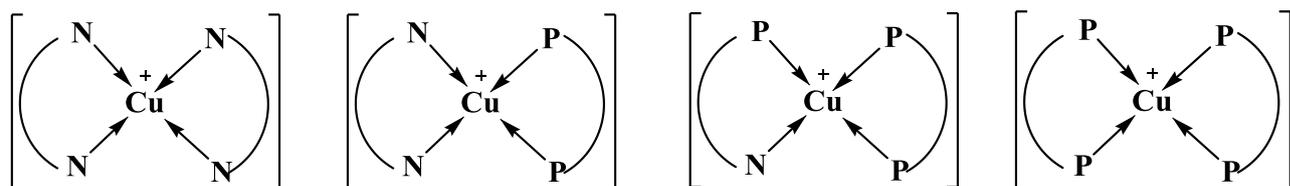


Рис. 2. Схематичное изображение люминесцирующих одноядерных комплексов меди(I)

Для соединений Cu(I) можно выделить следующие механизмы получения возбуждённых состояний:

MLCT – перенос заряда с металла на лиганд (имеют в виду органический лиганд);

MXCT – перенос заряда с металла на галогенидный лиганд;

LXCT – перенос заряда с лиганда на галогенид или наоборот;

MCCT – металл-центрированные переходы;

CCCT – внутрикластерный перенос заряда.

Катионные комплексы Cu(I) демонстрируют эмиссию обычно из возбуждённых состояний с переносом заряда металл-лиганд (MLCT) (рис. 3). Этот механизм перехода в возбужденное состояние возможен потому, что, с одной стороны, Cu(I) имеет низкий потенциал ионизации, и, с другой стороны, пустые π^* -орбитали лигандов легко доступны для переноса на них электрона с иона меди. Эмиссия из состояний MLCT приводит к тому, что полосы ФЛ комплексных соединений Cu(I) наблюдаются в более длинноволновой области, чем полосы лигандов. В кластерных соединениях меди(I), наряду с переходами MLCT, возможны также внутрикластерные переходы [10,14].

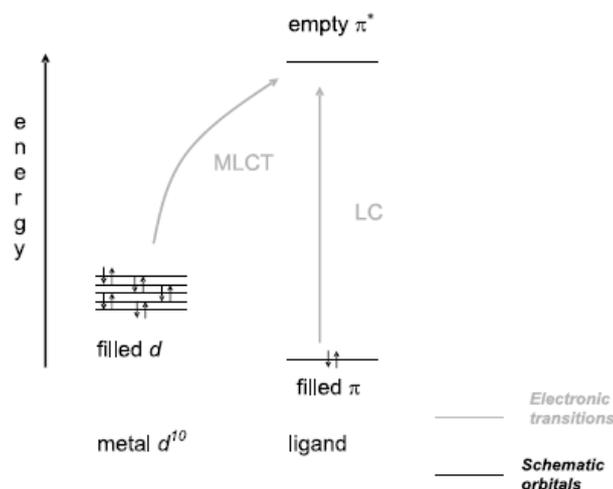


Рис. 3. Механизм переноса заряда с металла на лиганд

¹ В литературе по соединениям Cu(I) термин «кластер» применяют для обозначения полиядерных соединений.

Соединения меди(I) можно разделить на три больших класса: анионные комплексы, нейтральные кластеры и катионные комплексы. Анионные комплексы Cu(I) обычно не обладают люминесценцией [10].

1.1.2.1. Люминесцирующие многоядерные соединения меди(I)

Наиболее многочисленным классом кластерных соединений меди(I) являются галогенидные кластеры, которые известны более 100 лет и имеют общую формулу $Cu_nX_nL_m$ ($X = Cl, Br, I$; L – азот- или фосфорсодержащий лиганд) [10,12,14]. В зависимости от условий синтеза эти соединения могут демонстрировать огромное разнообразие структур кластерных ядер (рис. 4): ромбовидные димеры, кубаны, открытые кубаны, лестничные и другие полимерные структуры [15-16].

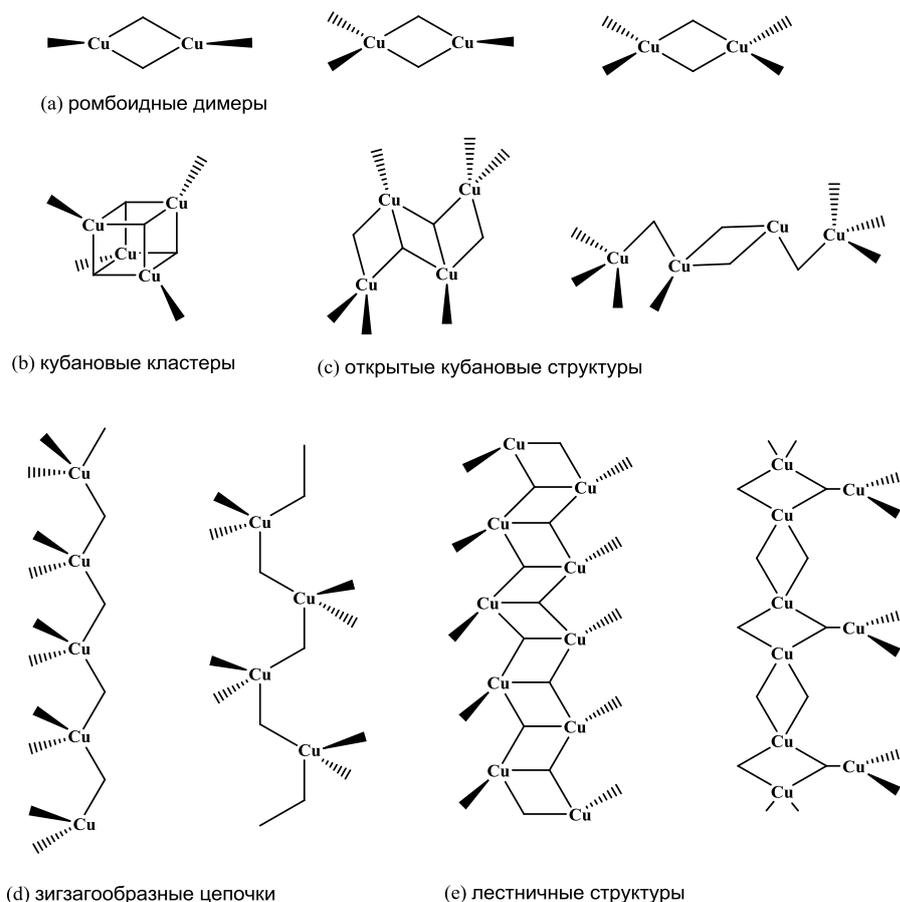


Рис. 4. Схематичное изображение структур кластерных соединений меди(I)

Наиболее интенсивно исследуемыми из кластерных соединений меди(I) являются иодидные кластеры [10]. В 1976 была получена первая кристаллическая структура кубанового кластера $[Cu_4I_4(py)_4]$ [17]. В 1973 Хардт и коллеги сообщили, что люминесценция соединений $Cu_nX_nL_m$ в твёрдом состоянии зависит от температуры [18]. Этому явлению был дан термин «термохромизм люминесценции». Например, соединение $CuI(py)_3$ при комнатной температуре не обладает люминесценцией, а при $-180^\circ C$ демонстрирует жёлтое свечение. В работе 1977 года этих же авторов описана зависимость люминесценции комплекса $[Cu_4I_4(py)_4]$: при понижении температуры до 84 К в спектре эмиссии кластера появляется ещё одна полоса [19,20]. В последующие годы

исследовалась ФЛ кубановых кластеров с различными производными пиридина (4-т-бутилпиридин, 4-бензилпиридин, 4-фенилпиридин, 3-хлоропиридин), а также с фосфоросодержащими лигандами [3]. Для соединений такого типа наблюдается две полосы в спектре эмиссии – коротковолновая ($\lambda_{\text{макс}}$ в интервале 460-540 нм) и длинноволновая ($\lambda_{\text{макс}}$ в интервале 550-690 нм). Эти полосы также характеризуются разными временами жизни ($\tau \sim 0.1$ мкс для коротковолновой и $\tau \sim 10$ мкс для длинноволновой). Обычно коротковолновая полоса доминирует при низких температурах и определяется переходами типа перенос заряда лиганд-лиганд (с галогенида на азотсодержащий лиганд) – XLCT. Длинноволновая полоса в спектрах эмиссии доминирует при комнатной температуре и происходит из возбуждённых состояний ХМСТ и кластер-центрированных возбуждённых состояний (переходы $d \rightarrow s, p$) [10].

1.1.2.2. Люминесцирующие одноядерные комплексы меди(I)

1.1.2.2.1. Комплексы типа $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NN})\text{PP}]^+$ и $[\text{Cu}(\text{NN})\text{PX}]$

Одна из основных групп одноядерных комплексов – бисхелаты $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$. Было синтезировано и исследовано огромное количество комплексов такого типа с производными 1,10-фенантролина [21-28] (рис. 5). Первые работы принадлежат МакМиллину [21]. МакМиллин и его коллеги обнаружили, что эти комплексы демонстрируют (как в растворе так и в твёрдом состоянии) одну широкую полосу эмиссии с временами жизни возбуждённых состояний порядка 100-500 нс и низким квантовым выходом менее 1%. Ими также было обнаружено, что комплексы $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$, в которых 1,10-фенантролин имеет объёмные заместители, обладают наиболее высоким квантовым выходом. Авторы связывают это с тем, что объёмные заместители затрудняют сплющивание координационного узла, и энергетический зазор НОМО/LUMO в этих комплексах больше такового в комплексах с более сплюснутыми координационными узлами (рис. 6) [5]. Уменьшение этого зазора приводит к росту безызлучательных потерь.

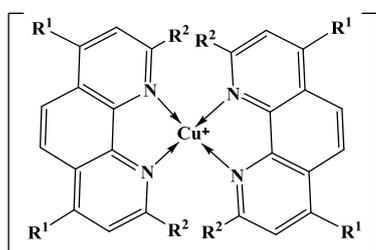


Рис. 5. Структура комплексов Cu(I) с производными 1,10-фенантролина (R^1 и $R^2 = \text{H, Me, Ph, Et, i-Pr}$ и др).

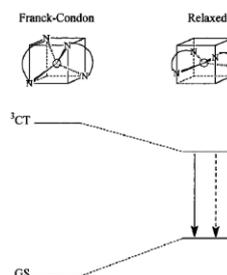


Рис. 6. Корреляции между геометрией возбуждённого состояния и энергетическим зазором НОМО/LUMO.

В последние годы предпринимаются попытки улучшить эмиссионные свойства одноядерных систем за счет синтеза разнолигандных комплексов типа $[\text{Cu}(\text{NN})\text{PP}]^+$ [29-35] и $[\text{Cu}(\text{NN})\text{PX}]$ [35-41]. На рисунке 7 показаны часто используемые бидентатные PP-лиганды. В качестве альтернативы PP-лигандам могут использоваться два мо-

нодентатных фосфорсодержащих лиганда, такие как трифенилфосфин и его производные.

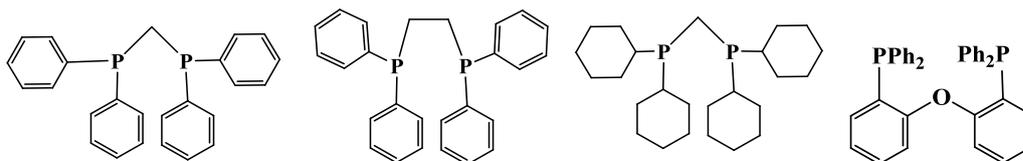


Рис. 7. Примеры фосфорсодержащих лигандов, которые используются для синтеза комплексов $[\text{Cu}(\text{NN})\text{PP}]^+$

В работе [35] сообщается о ряде комплексов $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ и $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]\text{ClO}_4$, где в качестве лигандов NN использовали производные 3-(2'-пиридил)-1,2,4-триазола (рис. 8), в качестве лигандов PP – бис(дифенилфосфино)метан и бис(2-дифенилфосфинофенил)эфир (рис. 7). Комплексы обладают люминесценцией в жёлтой области спектра с микросекундными временами жизни и квантовыми выходами от 3 до 50 %.

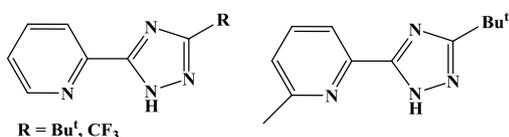


Рис. 8. Производные 3-(2'-пиридил)-1,2,4-триазола

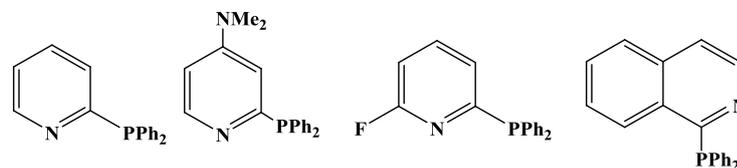


Рис. 9. Фосфор- и азотсодержащие лиганды использованные в работе [38]

В работе [34] описывается синтез и люминесцентные свойства комплексов $[\text{Cu}_2(\text{NN})_2(\text{PP})_2](\text{BF}_4)_2$ и $[\text{Cu}_2(\text{NN})(\text{PP})](\text{BF}_4)_2$, где NN – 2,2'-бипиридин или 2-[N-(2-придил)метил]амино-5,7-диметил-1,8-нафтиридин, PP-мостиковые фосфорсодержащие лиганды (рис. 7). Комплексы демонстрируют фосфоресценцию, полосы эмиссии находятся в области 530-590 нм.

В работе [38] для синтеза высокоэффективных люминесцирующих двухъядерных комплексов меди(I) использовались органические лиганды, содержащие в своём составе одновременно донорные атомы азота и фосфора (рис. 9-10). Комплексы демонстрируют свечение от зелёного до красного, квантовые выходы ФЛ комплексов колеблются в диапазоне от 6 % до 80 %.

Таким образом, подход к улучшению эмиссионных свойств одноядерных комплексных соединений, основанный на синтезе разнолигандных комплексов $[\text{Cu}(\text{NN})\text{PP}]^+$ и $[\text{Cu}(\text{NN})\text{PX}]$, в ряде случаев позволил получить комплексные соединения Cu(I), обладающие эффективной люминесценцией.

1.1.2.2.2. Комплексы Cu(I) с пиразолилпиридинами

Люминесцирующие комплексы Cu(I) с пиразолилпиримидинами не описаны в литературе, поэтому мы останавливаемся на рассмотрении комплексов Cu(I) с пиразо-

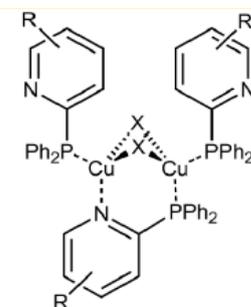


Рис. 10. Строение комплексов описанных в [38]

лилпиридинами, как наиболее близких к нашим объектам. Известен ряд комплексов меди(I) с пиразолил- и пиразолатпиридинами, обладающих люминесценцией [42-52].

В работе [42] описаны комплексы Cu(I) с 2-(дифенилфосфино-6-пиразол-1-ил)пиридином, в которых атомы меди дополнительно соединены мостиковыми анионами $C\equiv C^{2-}$ (рис. 11). Комплекс обладает зелёно-голубой люминесценцией в растворе, полоса эмиссии этого комплекса расщеплена на четыре компонента (408, 430, 448 (пл.), 475 (пл.) нм). Работа [43] посвящена двум восьмиядерным комплексам Cu(I) – $[Cu_8(L)_4]$, где HL = 2,6-бис(5-метил-1*H*-пиразол-3-ил)пиридин или 2,6-бис(5-метил-1*H*-пиразол-3-ил)пиридин (рис. 12). Комплексы были получены при взаимодействии лигандов с эквивалентными количествами Cu_2O . Полосы эмиссии в спектрах комплексов находится в диапазоне 450-550 нм и расщеплены на 7 компонент, что является следствием присутствия нескольких механизмов перехода в возбуждённое состояние: LLCT, MLCT и различные переходы внутри кластера Cu_8 .

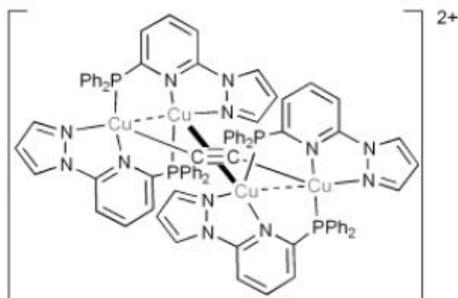
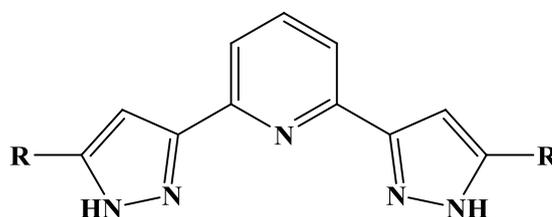


Рис. 11. Комплекс Cu(I) с 2-(дифенилфосфино-6-пиразол-1-ил)пиридином



R = Me, Ph

Рис. 12. 2,6-бис(5-метил-1*H*-пиразол-3-ил)пиридин и 2,6-бис(5-метил-1*H*-пиразол-3-ил)пиридин

Были выделены многоядерные комплексы Cu(I) с 3,5-бис(4-пиридил)пиразолом (HL) – $[Cu_2(Cu_5L_6)]BF_4 \cdot 5H_2O$, $[Cu_2(Cu_5L_6)]ClO_4 \cdot 5H_2O$, $[Cu_7(CN)_2(Cu_5L_6)][BF_4]_3$ [45]. Комплексы демонстрируют характерную оранжевую эмиссию ($\lambda_{max} \sim 600$ нм) из возбуждённых состояний MLCT. Реакции 4-(4-пиридил)-3,5-диметилпиразола (L) с CuBr приводит к получению трёхъядерного комплекса $[CuL]_3$ и координационного полимера $\{[CuL]_3[CuCN]_3\}_n$ [46]. Оба соединения обладают ФЛ с максимумами полос около 500 нм, трёхъядерный комплекс обладает заметным термохромизмом люминесценции [46].

В работе [49] описаны полимерный комплекс тиоцианата Cu(I) с 3,5-бис(3-пиридил)-1*H*-пиразолом (L, рис. 13) – $[Cu_3(SCN)_3L]_n$. 2D-координационные полимеры образуются за счёт мостиковой функции иона SCN^- . Комплекс демонстрирует яркую зелёную ФЛ в твёрдом состоянии.

Реакция 3,5-диэтил-4-(4-пиридил)пиразола (L, рис. 14) и солей Cu(I) приводит к образованию трёхъядерных комплексов $\{CuX[CuL]_3\}_n$ (X = Cl, Br, I, SCN) (рис.15) [50]. Выделенные комплексы в твёрдом состоянии обладают примерно одинаковой интенсивностью и разными цветами свечения: голубое (X = Cl), зелёное (X = Br, I), жёлтое (SCN).

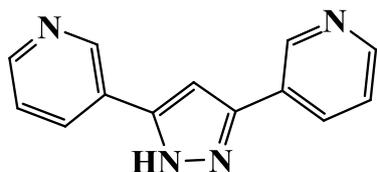


Рис. 13. 3,5-бис(3-пиридил)-1*H*-пиразол

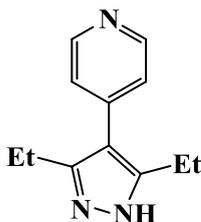


Рис. 14. 3,5-диэтил-4-(4-пиридил)пиразол

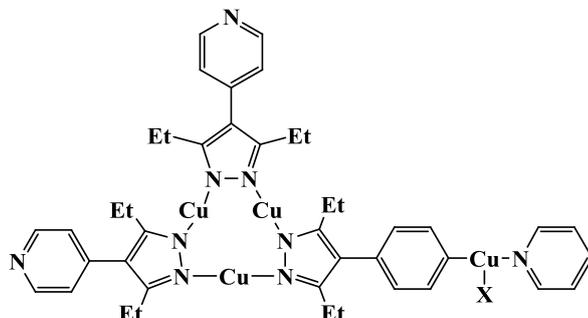


Рис. 15. Структура комплексов $\{CuX[CuL]_3\}_n$

В работе [51] представлен синтез и люминесцентные свойства комплексов галогенидов, тиоцианатов и азидов меди(I) с 3,5-диэтил-4-(4-пиридил)пиразолом и 3,5-диэтил-4-(3-пиридил)-пиразолом. Комплексы демонстрируют эмиссию в диапазоне от жёлтого до оранжевого из возбуждённых состояний MLCT и XLCT.

В работе [52] описан двухмерный координационный полимер $[Cu_3LL'L]_n$, где $L = 3,5$ -диэтил-4-(4-пиридил)пиразол, $L' =$ метилтетразол. Соединение обладает яркой зелёно-голубой люминесценцией ($\lambda_{\text{макс}} = 495$ нм) в твёрдом состоянии и демонстрирует двухэкспоненциальную кинетику распада возбуждённых состояний с разными временами жизни. Эмиссия происходит из возбуждённых состояний MLCT (перенос заряда $3d \rightarrow \pi^*$) и из состояний MCCT (перенос заряда с $3d$ -обитателей меди(I) на её $3s$ - и $4p$ -орбитали). Авторы отмечают, что механизм переноса заряда внутри кластера Cu_4 (CCCT) невозможен вследствие большого расстояния $Cu \cdots Cu$.

1.1.3. Люминесцирующие комплексы Cu(I,II) и Cu(II)

В большинстве случаев медь(II) является тушителем люминесценции [2,8,11]. Несмотря на это за последние годы в литературе появились отдельные примеры люминесцирующих комплексов меди(II) [53-61] и меди(I,II) [62,64]. В основном эти комплексы обладают голубым свечением [53,55-59], так как их эмиссия обусловлена внутрилигандными переходами ($\pi \rightarrow \pi^*$), хотя иногда комплексы Cu(II) демонстрируют ФЛ в области 550-650 нм, что относится к возбуждённым состояниям MLCT [54,61].

В работе [54] описаны синтез и люминесцентные свойства комплексов Cu(II) с имидазолом (im) – $[Cu(im)_6]Cl_2 \cdot 4H_2O$ и $[Cu(im)_6]Cl_2 \cdot 2H_2O$. Комплексы имеют один максимум в спектре люминесценции (548 нм и 578 нм для первого и второго комплексов, соответственно). Авторы объясняют природу люминесценции в этих комплексах переносом заряда металл-лиганд [54].

В работе [55] сообщается о люминесцирующих комплексах Cu(II) с 4-бензоилпиридином – $[Cu(L)_2(NCS)_2]$ и $[Cu(L)_4(NO_3)_2]$. Комплексы обладают эмиссией в синей области спектра в твёрдом состоянии и в растворе. Тем не менее, комплексы заметно тушат люминесценцию 4-бензоилпиридина.

Были получены пятикоординированные комплексы Cu(II) с N,N'-(бис-(пиридин-2-ил)бензилиден)-1,4-бутандиамином – $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{dca})]\text{A}$ ($\text{A} = \text{ClO}_4^-, \text{PF}_6^-$)₃, где dca – дицианамид. Комплексы обладают синей люминесценцией в растворе, интенсивность которой существенно превосходит интенсивность ФЛ свободного лиганда [56].

В работе [61] описан комплекс Cu(II) с 5-метилимидазол-3-карбоновой кислотой – $[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 16). В спектре ФЛ комплекса наблюдаются две отдельные полосы (рис. 17), одна из них обусловлена внутримолекулярными переходами, вторая переносом заряда металл-лиганд.

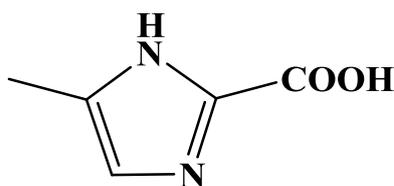


Рис. 16. 5-метилимидазол-3-карбоновая кислота

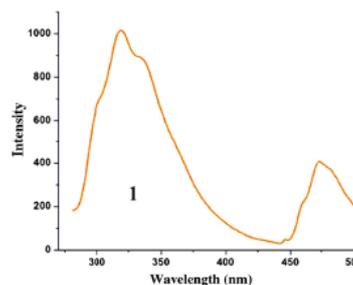


Рис. 17. Эмиссия комплекса Cu(II) с 5-метилимидазол-3-карбоновой кислотой

Комплексы $[\text{Cu}(\text{II})\text{Cu}(\text{I})_2(\mu\text{-Br})_2(\mu\text{-CN})_2\text{L}]_n$ и $[\text{Cu}(\text{II})\text{Cu}(\text{I})_3(\mu\text{-CN})_5\text{L}]_n$ были получены по реакциям CuBr и CuCN с 2,6-бис(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)пиридином (L) в MeCN на воздухе [62]. Оба комплекса обладают люминесцентными свойствами. Спектр люминесценции первого соединения по форме и интенсивности напоминают спектр соединения L, что говорит о люминесценции за счёт внутримолекулярных переходов, в то время как спектр второго комплекса имеет два максимума: один – повторяющийся максимум в спектре лиганда, другой – сдвинутый в длинноволновую область (≈ 600 нм), обусловленный переносом заряда металл-лиганд при возбуждении [62].

1.1.4. Люминесцирующие комплексы цинка(II) и кадмия(II)

В последние годы возрастает интерес к люминесцирующим комплексам Zn(II). Описаны одноядерные, многоядерные [65] и полимерные [66] люминесцирующие координационные соединения Zn(II) и Cd(II), идентификация и определение Zn(II) в биологических системах с помощью лигандов – люминесцентных хемосенсоров [67], электролюминесцентные материалы на основе координационных соединений Zn(II) и Cd(II), применяемые при создании OLED [11,65].

Литература по люминесцирующим комплексам Zn(II) очень обширна, поиск в системе SciFinder даёт около 16 обзоров, которые полностью или частично посвящены люминесцирующим комплексам Zn(II). Наиболее близки к теме фотолюминесцентных комплексов Zn(II) и Cd(II) обзоры [65,68-71]. Вследствие большого разнообразия азот- и кислородсодержащих лигандов, используемых для синтеза люминесцирующих комплексов Zn(II) и Cd(II), мы сосредоточились на описании комплексов с лигандами, наиболее близкими к пиразолилпиримидинам – пиразолилпиридинами (пиразолилхинолинами), пиразолилпиразинами и пиразолилпиридазинами (рис. 18).

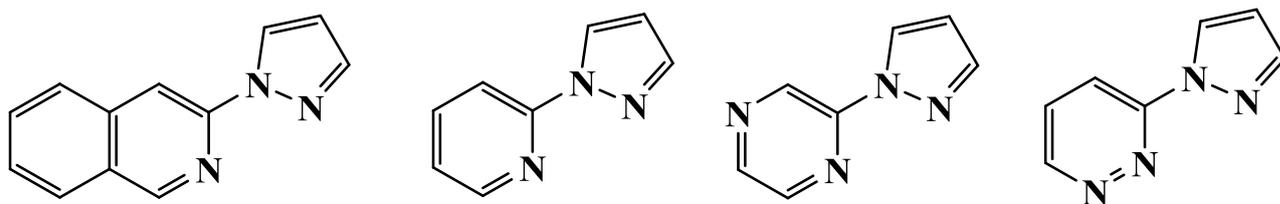


Рис. 18. 2-(1*H*-пиразол-1-ил)хинолин, 2-(1*H*-пиразол-1-ил)пиридин, 2-(1*H*-пиразол-1-ил)пиразин и 2-(1*H*-пиразол-1-ил)пиридазин

Поиск в SciFinder дает 24 ссылки на статьи, содержащие комплексы Zn(II) с 2-пиразолилпиридинами, из которых только 5 содержат данные о ФЛ свойствах комплексов [72-76], и 22 ссылки на статьи с комплексами Cd(II), в 4 из них имеются сведения о люминесценции комплексов [77-80]. Данные о комплексах Zn(II) с пиразолилпиразинами и пиразолилпиридазинами отсутствуют. Существует один комплекс Cd(II) с пиразолилпиразином, данных об его эмиссионных свойствах нет. Описаны только два люминесцирующих комплекса Zn(II) и Cd(II) с 2-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами, описание этих комплексов приводится в разделе 1.2.5. [81].

1.1.4.1. Комплексы Zn(II) с пиразолилпиридинами

В патенте [72] сообщается о комплексе Zn(II) с 2-(4-фенил-5-окси-1*H*-пиразол-1-ил)пиридином, который выступает в качестве излучающего слоя в OLED (рис. 19). В качестве основных компонентов OLED предлагаются комплексы Zn(II), изображённые на рисунке 19. Эти лиганды демонстрируют тетрадентатную координацию к атомам металла [73].

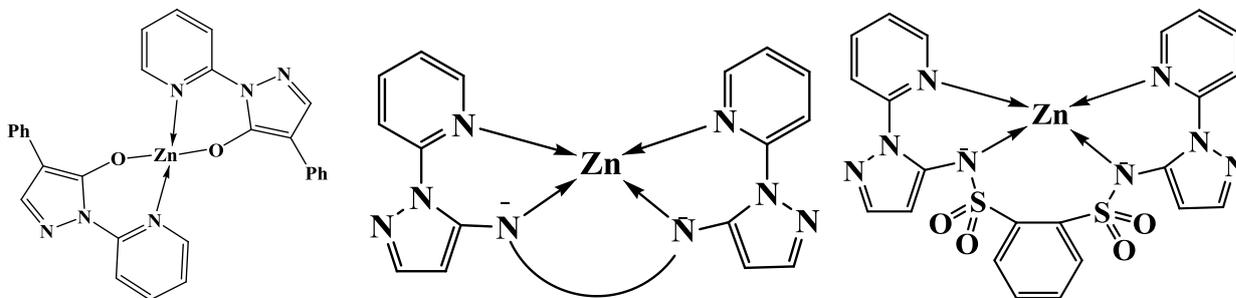


Рис. 19. Строение комплексов Zn(II) с производными 2-(1*H*-пиразол-1-ил)пиридина, описанных в патентах [72] и [73]

В работе [74] сообщается о синтезе и исследовании координационного полимера Zn(II) с лигандом, изображённым на рисунке 20. Атом цинка координирует две молекулы лиганда, образуя при этом координационный узел ZnN₆ и связывая органические молекулы в бесконечные цепочки. Авторы исследовали степень протекания реакции образования координационного полимера по уменьшению интенсивности полосы люминесценции в спектре ФЛ реакционной смеси лиганд/Zn(ClO₄)₂. Вследствие того, что свободный лиганд обладает существенно более яркой эмиссией ($\lambda_{\text{макс}} = 394$ нм), чем образующийся координационный полимер, в спектре ФЛ смеси лиганд/Zn(ClO₄)₂ наблюдается постепенное уменьшение интенсивности полосы при 394 нм [74].

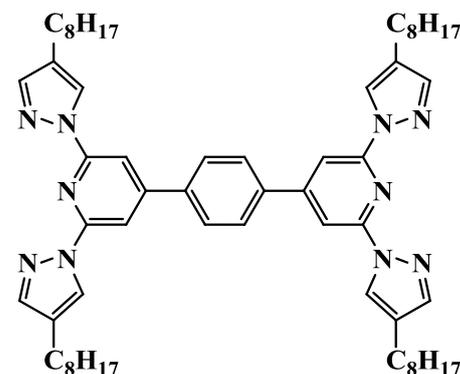


Рис. 20. Строение лиганда, описанного в [74]

1.1.4.2. Комплексы Cd(II) с пиразолилпиридинами

В работе [77] сообщается о синтезе, строении и яркой синей флуоресценцией комплексов Cd(II) с 2-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)пиридином (L'). Были выделены и структурно охарактеризованы комплексы [Cd(L')(NO₃)₂(DMF)], [Cd(L')I₂(DMF)], [(NO₂)(L')Cd(μ-Cl)₂Cd(L')(NO₂)] и [Cd(L')(DCA)Cl]_n, DCA – дицианамид (рис. 21). В растворе (H₂O/MeOH) первые два комплекса люминесцируют заметно ярче, чем свободный L'.

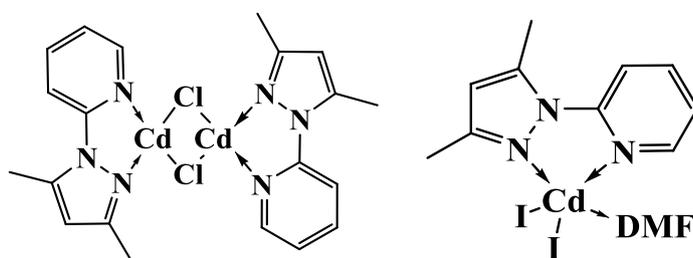


Рис. 21. Строение комплексов [Cd(L')(NO₃)₂(DMF)] и [Cd(L')I₂(DMF)], где L' = 2-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)пиридин

1.1.4.3. Комплексы Zn(II) и Cd(II) с пиразолилхинолинами

В работе [78] сообщается об флуоресцирующем комплексе Cd(II) с 1-(8-окси-2-хинолил)-3,5-диметилпиразолом (HL') – [Cd(L')₂] (рис.22). Авторами предполагается,

что комплекс имеет октаэдрическое строение (рис. 22). Комплекс Cd(II) обладает необычным оранжевым свечением ($\lambda_{\text{макс}} = 590 \text{ нм}$) в водно-щелочном растворе. В аналогичных условиях свободный лиганд HL' практически не флуоресцирует. Комплекс Zn(II) с HL' не обладает люминесценцией [78].

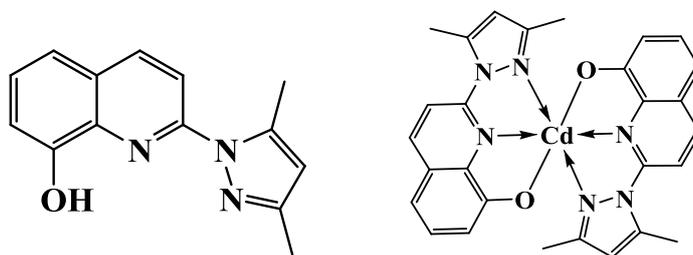


Рис. 22. Строение 1-(8-окси-2-хинолил)-3,5-диметилпиразола (HL') и комплекса $[\text{Cd}(\text{L}')_2]$

В 2009 появилась работа [75] посвящённая синтезу и исследованию комплекса Zn(II) с 2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-4-метилхинолином (L'). Координационный полиэдр в комплексе $[\text{ZnL}'\text{Cl}_2]$ – искажённый тетраэдр (рис.23). Комплекс Zn(II) обладает яркой ФЛ в синей области спектра, которая по интенсивности заметно превосходит люминесценцию свободного лиганда. Комплекс Cd(II) с этим лигандом был описан в работе [79]. В отличие от комплекса Zn(II), он имеет полимерное строение $[\text{Cd}_2(\text{L}')\text{Cl}_4]$ и демонстрирует более интенсивную синюю люминесценцию. В продолжение работы [75] авторы синтезировали и исследовали комплекс Zn(II) с производным 2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-4-метилхинолина (L''), имеющим хиральный заместитель в пиразольном кольце (рис.24) [76]. Полученный комплекс $[\text{ZnL}''\text{Cl}_2]$ обладает белым свечением, превосходящим по интенсивности как свечение хирального лиганда, так и комплекса Zn(II), описанного в работе [75]. Люминесцирующий комплекс кадмия с L'' – $[\text{Cd}_2(\text{L}'')_2\text{Cl}_4]$ – описан в работе [80].

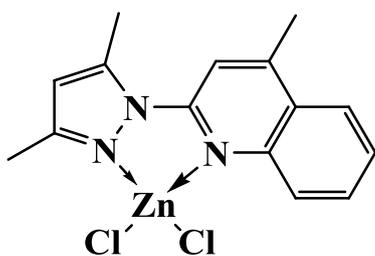


Рис.23.Строение комплекса Zn(II) с 2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-4-метилхинолином (L').

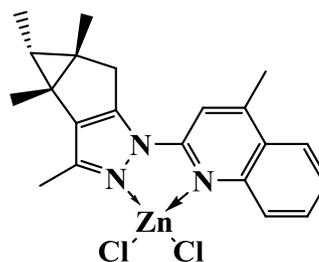


Рис.24. Строение комплекса Zn(II) с хиральным лигандом, производным 2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-4-метилхинолина (L'').

1.1.4.4. Механизмы фотолюминесценции комплексов Zn(II) и Cd(II)

Поскольку Zn(II) и Cd(II) обладают устойчивой полностью заполненной d-оболочкой и d-d переходы в их соединениях невозможны, роль этих катионов в комплексе заключается в основном в стабилизации молекулы лиганда («жёсткие условия») [11,65]. При этом уменьшаются колебания молекулы лиганда, и следовательно уменьшаются безызлучательные потери. Таким образом основной механизм возбуждения комплексов Zn(II) и Cd(II) это внутрелигандные переходы ($\pi\text{-}\pi^*$ переходы). В некото-

рых случаях при возбуждении возможен перенос заряда лиганд-металл ($\pi \rightarrow d/s, p$), вовлекающий незанятые s - и p -орбитали металла. В некоторых случаях возможны оба механизма перехода в возбуждённое состояние. Люминесценция наблюдается при переходе из этих возбуждённых состояний в основное [65]. Обычно комплексы цинка(II) и кадмия(II) обладают люминесценцией в синей области спектра [11,65,68,82-87], хотя иногда встречаются примеры белого свечения у комплексов цинка(II) [76,88-89].

1.2. Комплексы с пиразолилпиримидинами

Т а б л и ц а 1

Сокращения и названия пиразолилпиримидиновых лигандов

сокращение	название
L^(a)	2-(<i>N-n</i> -бутиланилино)-4-(3,5-диметил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-6-метилпиримидин
L^(b)	3-[4-(3,5-диметил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидин-2-ил]-амино(2) <i>H</i> -3-гексил-1,2,4-триазол
L^(c)	3-[4-(3,5-дипропил-4-этил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидин-2-ил]-амино(2) <i>H</i> -3-гексил-1,2,4-триазол
L^(d)	4-(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидин
L^(e)	4-(4-фенил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидин
L^(f)	4-(3,5-диметил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-6-метил-2-фенилпиримидин
HL^(g)	4-(3,5-диметил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-2-(1-гидроксо-2-гидразинофенил)пиримидин
L^(h)	4-(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-6-(пиридин-2-ил)пиримидин
3,5-Me-L^(h)	4-(3,5-диметил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-6-(пиридин-2-ил)пиримидин
1-Me-L^(h)	4-(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-6-(1-метилимидазолат-3-ил)пиримидин
1,3,5-Me-L^(h)	4-(3,5-диметил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-6-(1-метилимидазолат-3-ил)пиримидин
L⁽ⁱ⁾	6-(3,5-диметил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-2-(пиримидин-2-ил)-4-амин
L^(j)	4,6-бис(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидин
3,5-Me-L^(j)	4,6-бис(3,5-диметил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидин
4-Me-L^(j)	4,6-бис(4-метил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидин
3-Me-L^(j)	4,6-бис(3-метил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидин
NH₂-L^(j)	2-амино-4,6-бис(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидин
NH₂-Me-L^(j)	2-амино-4,6-бис(3,5-диметил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидин
Me-L^(j)	2-метил-4,6-бис(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидин
Me-Me-L^(j)	2-метил-4,6-бис(3,5-диметил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидин
L^(k)	4,6-бис[(4 <i>S</i> ,7 <i>R</i>)-7,8,8-триметил-4,5,6,7-тетрагидро-4,7-метаниндазол-2-ил]пиримидин
L^(l)	4-(3,5-диметил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-6-(3,5-дифенил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидин
L^(m)	4,6-бис(3-(2-пиридил)-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидин
H₄L^(o)	2,6-бис(<i>N</i> -3-иминодиацетоксиметил)пиразол-1-ил)пиримидин
L^(p)	4-метил-2,6-бис(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидин
Me-L^(p)	4-метил-2,6-бис(3,5-диметил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидин
L^(q)	2,4,6-трис(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидин
4-Me-L^(q)	2,4,6-трис(4-метил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидин
3,5-Me-L^(q)	2,4,6-трис(3,5-диметил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидин
L^(r)	триэтил-1,1',1''-(пиримидин-2,4,6-триил)- <i>трис</i> (1 <i>H</i> -пиразол-3-карбоксилат)
HL^(s)	5-этил-6-метил-2-(4-этил-3,5-ди- <i>n</i> -пропил-1-пиразол-1-ил)-3 <i>H</i> -4-пиримидинон
Me-L^(t)	4-(<i>N-n</i> -бутиланилино)-2-(3,5-диметил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-6-метилпиримидин
Pr-L^(t)	4-(<i>N-n</i> -бутиланилино)-2-(3,5-дипропил-4-этил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-5-этил-6-метилпиримидин
L^(u)	2-(3,5-дипропил-4-этил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-4-(3-гексил-1 <i>H</i> -1,2,4-триазол-1-ил)-амино)-6-метилпиримидин
Et-L^(u)	2-(3,5-дипропил-4-этил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-4-(3-гексил-(1 <i>H</i> -1,2,4-триазол-1-ил)-амино)-5-этил-6-метилпиримидин
L^(v)	2-(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидин
3,5-Me-L^(v)	2-(3,5-диметил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидин
Me-Me-L^(v)	3,5-диметил-1-(4,6-диметил-2-пиримидил)пиразол
Ph-Ph-L^(v)	2-(3,5-дифенил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-4,6-дифенилпиримидин
4-Me-L^(v)	2-(4-метил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидин
4-Br-L^(v)	2-(4-бром-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидин
HL^(x)	1-(4,6-диметилпиримидин-2-ил)- <i>N'</i> -(2-гидроксibenзилиден)-5-метил-1 <i>H</i> -пиразол-3-карбогидразин
L^(y)	метил-5-метил-1-(4,6-диметил-2-пиримидил)пиразол-3-карбоксилат
Me-L^(y)	1-(4,6-диметил-пиримидин-2-ил)-метил-1 <i>H</i> -пиразол-3-карбоновая кислота
NH₂-L^(z)	<i>N</i> -[амино(пиридин-2-ил)метилен]-1-(4,6-диметилпиримидин-2-ил)-5-метил-1 <i>H</i> -пиразол-3-карбогидразоновая кислота
L^(z)	(1-(4,6-диметилпиримидин-2-ил)-5-метил- <i>N'</i> -(1-(пиридин-2-ил)этилиден)-1 <i>H</i> -пиразол-3-карбогидразид
HL^(w)	2-(3,5-диметил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-6-(4-метоксифенил)пиримидин-6-кабоновая кислота

$L^{(a1)}$	5-этил-2-(4-этил-3,5-дипропил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-6-метилпиримидин-4-ол
$L^{(mer)}$	4-метокси-2-(5-метокси-3-метил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-6-метилпиримидин
$L^{(a2)}$	1,3,5-трис(5-(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидин)бензол
$Et-L^{(a2)}$	1,3,5-трис(5-(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидин)-2,4,6-триэтилбензол

1.2.1. Комплексы с 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами

Комплексы с лигандом $L^{(a)}$

Первые работы по синтезу комплексов с производными 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина принадлежат Иващенко [90-92]. В работах 1981 года описаны комплексы кобальта(II) с $L^{(a)}$ разной стехиометрии [90-91]. Соединения $CoL^{(a)}X_2$ ($X = Cl, Br$) были получены по реакции $CoX_2 \cdot H_2O$ и $L^{(a)}$ в смеси бензол/этанол (избыток бензола) при мольном соотношении реагентов 1:1. При проведении реакции между этими реагентами в этаноле при мольном соотношении 1:2 был выделен комплекс состава $Co(L^{(a)})_2Cl_2$ (рис. 25). Комплексы стехиометрии металл-лиганд 1:1 имеют тетраэдрическое строение координационного узла, комплексы стехиометрии 1:2 – октаэдрическое. Во всех комплексах наблюдаются внутримолекулярные водородные связи [90-91].

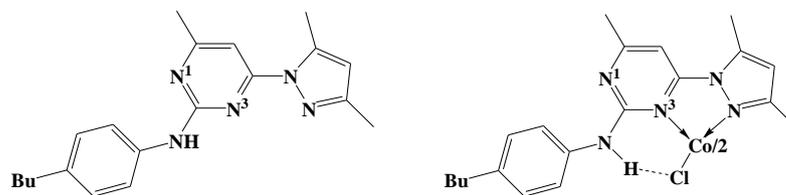


Рис. 25. Соединение $L^{(a)}$ и комплекс кобальта(II) с $L^{(a)}$

Комплексы с лигандами $L^{(b)}$ и $L^{(c)}$

Синтезированы комплексы состава $Co(L^n)Cl_2$ ($n = b, c$). Комплексы $Co(L^n)Cl_2$ получали по реакции L^n и $CoCl_2$ при мольном соотношении $M:L^n = 1:1$ в этаноле. Строение комплексов было установлено на основании элементного анализа и косвенных методов (рис.26). Авторы предлагают пятикоординированный атом металла в этих комплексах (MN_3X_2) как показано на рисунке 26 и тридентатную координацию лигандов. На основании данных об ИК-спектрах разбавленных растворов комплексов было показано, что в структуре комплексной молекулы присутствуют две внутримолекулярные водородные связи $N \cdots H$ [92].

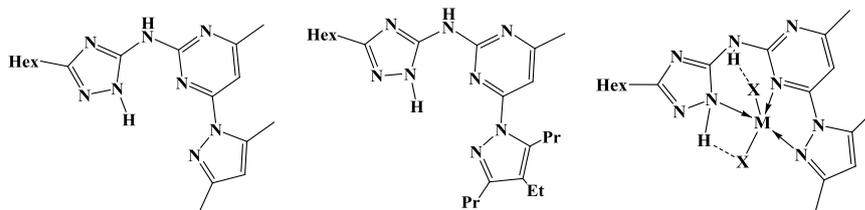


Рис. 26. Соединения $L^{(b)}$ и $L^{(c)}$, предполагаемое строение комплексов $Co(II)$

Комплексы с лигандом $L^{(d)}$

Синтез незамещённого 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина был описан в 1989 году работах [93-94]. Соединение $L^{(d)}$ было синтезировано по реакции нуклеофильного замещения галогена в пиримидиновом кольце пиразолат-анионом (рис. 27) [93-94].

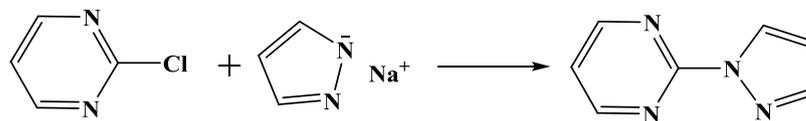


Рис. 27. Синтез 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина

Продолжением работ [93-94] стал синтез рутениевых комплексов с 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидином [95]. Комплекс $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{L}^{(d)}](\text{PF}_6)_2$ был получен путём добавления водного раствора NH_4PF_6 к водно-этанольной смеси $\text{L}^{(d)}$ и $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$. Был выделен и охарактеризован комплекс, содержащий только лиганд $\text{L}^{(d)}$ – $[\text{Ru}(\text{L}^{(d)})_3](\text{PF}_6)_2$, для синтеза этого соединения источником рутения был выбран комплекс $[\text{Ru}(\text{dmsO})_2\text{Cl}_2]$. Составы полученных комплексов были установлены на основании данных элементного анализа и данных ЯМР (^1H и 13). Координация лиганда $\text{L}^{(d)}$ в комплексах – бидентатно-циклическая.

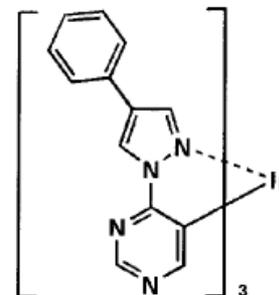


Рис. 28. $[\text{Ir}(\text{L}^{(e)})_3]$

Комплекс с лигандом $\text{L}^{(e)}$

В патенте [96] сообщается о существовании комплекса $[\text{Ir}(\text{L}^{(e)})_3]$ (рис. 28), и о применении подобных комплексов в люминесцентных устройствах.

Комплекс с лигандом $\text{L}^{(f)}$

Комплексные соединения $\text{CuL}^{(f)}\text{Cl}_2$ и $\text{CoL}^{(f)}\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) синтезированы взаимодействием соответствующих солей в спиртовых растворах при нагревании (рис. 29) [97].

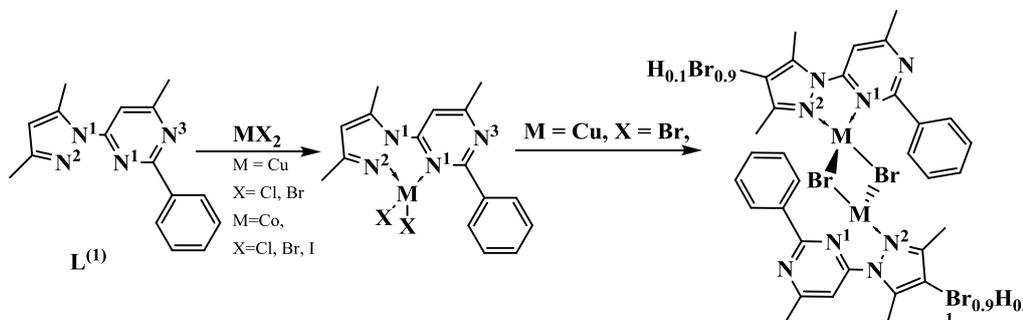


Рис. 29. Синтез комплексные соединения $\text{CuL}^{(f)}\text{Cl}_2$ и $\text{CoL}^{(f)}\text{X}_2$

Комплекс $\text{CuL}^{(f)}\text{Br}_2$ синтезировали без нагревания во избежание восстановления меди(II). При стоянии в смеси *i*-PrOH и MeCN происходит восстановление $\text{Cu}(\text{II})$, в течение нескольких дней образуются оранжевые кристаллы соединения меди(I), представляющего собой твёрдый раствор $[\text{Cu}(\text{L}^{(f)})_{0.1}(\text{L}^{(f)*})_{0.9}\text{Br}]_2$ (бромированная молекула $\text{L}^{(f)}$ обозначается $\text{L}^{(f)*}$ – 4-(3,5-диметил-4-бром-1*H*-пиразол-1-ил)-6-метил-2-фенилпиримидин). Наблюдаемое восстановление меди(II) до $\text{Cu}(\text{I})$ ионами Br^- согласуется с литературными данными [44], но при этом ещё наблюдается бромирование пиразольного цикла молекулы $\text{L}^{(f)}$.

В комплексах лиганд $\text{L}^{(f)}$ координируется к центральному атому бидентатно-циклическим способом атомами N^2 пиразольного и N^1 пиримидинового циклов с обра-

зованием пятичленных металлоциклов. Строение всех комплексов галогенидов кобальта(II) сходно, координационные узлы – искажённые тетраэдры (MN_2Cl_2) [97]. Для комплекса $CuL^{(f)}Cl_2$ обнаружены три полиморфные модификации: зелёная, изумрудная и оранжевая. Молекулярные структуры отличаются особенностями упаковки, что по-видимому, обуславливает различие цвета у этих трёх форм [98].

Комплексы $CuL^{(f)}Cl_2$ и $CuL^{(f)}Br_2$ проявляют каталитическую активность в реакции поляризации этилена, заметно превосходящую активность α -дииминового комплекса меди(II) [97].

Комплекс с лигандом $HL^{(g)}$

Комплекс $[MoL^{(g)}O_2Cl]$ был получен при кипячении этанольной смеси $MoO_2(acac)_2$ и L' ($L' = 2,4$ -бис(1-гидрокси-2-гидразинофенил)пиримидин) в присутствии небольшого количества HCl в соотношении $Mo:L' = 2:1$ (рис. 30) [99]. В ходе этой реакции происходит конденсация L' и ацетилацетоната с образованием комплекса молибдена с $L^{(g)}$.

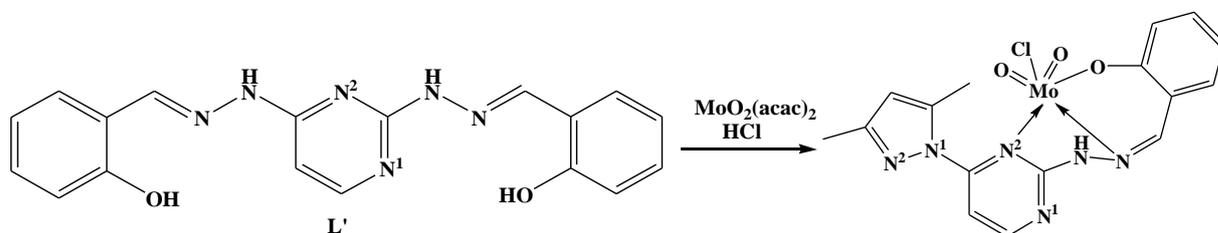


Рис. 30. Комплексообразование, описанное в работе [99]

По данным РСА структура комплекса молекулярная, одноядерная, атом молибдена находится в искажённо-октаэдрическом окружении [99]. Ион $(L^{(g)})^-$ координируется тридентатно-циклическим способом с замыканием одного шестичленного и одного пятичленного металлоциклов.

Комплексы с лигандами $L^{(h)}$, 3,5-Me- $L^{(h)}$, 1-Me- $L^{(h)}$ и 1,3,5-Me- $L^{(h)}$

В патенте [100] описаны OLED на основе комплексов платины. Структурные формулы этих комплексов представлены на рисунке 31. Независимо от аниона и от третьего координирующего атома (N или C) все лиганды $L^{(h)}$ координируются тридентано-циклическим способом к атому платины, таким образом все комплексы содержат четырёхкоординированный атом Pt. Полученные комплексы Pt(II) фосфоресцируют в растворе (в CH_2Cl_2 и в 2-метилтетрагидрофуране) и демонстрируют интенсивное синее свечение.

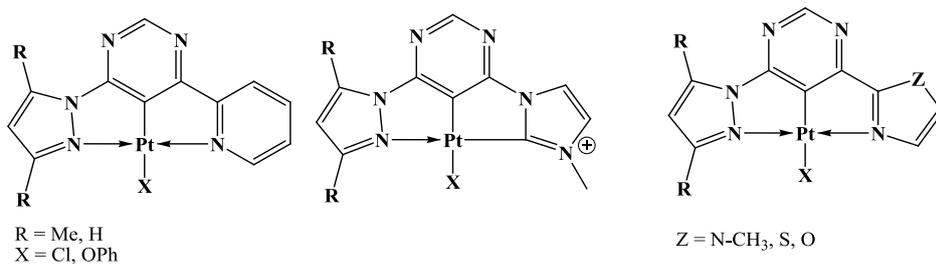


Рис. 31. Комплексы платины, описанные в работе [100]

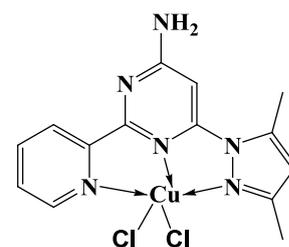


Рис. 32. $[CuL^{(i)}Cl_2]$

Комплексы с лигандом L⁽ⁱ⁾

Комплекс [CuL⁽ⁱ⁾Cl₂] был получен по реакции L⁽ⁱ⁾ и CuCl₂ в смеси MeOH/H₂O/DMF. Независимо от соотношения Cu:L⁽ⁱ⁾ выделяется только комплекс стехиометрии 1:1 (рис. 32) [101]. По данным РСА комплекс имеет молекулярное одноядерное строение, окружение атома меди – искажённая четырёхугольная пирамида (CuN₃Cl₂). Благодаря наличию коротких контактов Cu...Cl в упаковке молекулы комплекса образуют димеры [CuL⁽ⁱ⁾Cl₂]₂. Интересно, что NH₂-группа предпочитает образовывать водородные связи типа NH...Cl вместо образования супрамолекулярного синтона (NH...N_{пиримидин})₂, образование которого характерно для соединений, содержащих аминно-группу в α-положении к аза-атому [101].

1.2.2. Комплексы с 4,6-бис(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами

Особенностью этого типа лигандов является наличие в молекуле лиганда двух координационных мест, что позволяет получать двухъядерные комплексы.

Комплексы с 3,5-Me-L^(j)

Первое сообщение о комплексах с производными 4,6-бис(1H-пиразол-1-ил)пиримидина появилось в 1984 году [102]. Двухъядерный комплекс [{Rh(COD)}₂(3,5-Me-L^(j))](ClO₄)₂ получается при взаимодействии ацетоновых растворов [Rh(COD)]ClO₄ с 3,5-Me-L^(j) в соотношении Rh:(3,5-Me-L^(j)) = 2:1 (рис. 33). Комплекс устойчив на воздухе. Лиганд координируется к двум катионам металла бис-бидентатным способом атомами N¹ и N³ пиримидинового и N² пиразольного циклов с замыканием двух хелатных циклов. Строение комплекса было установлено данными ИК- и ЯМР-спектроскопии [102].

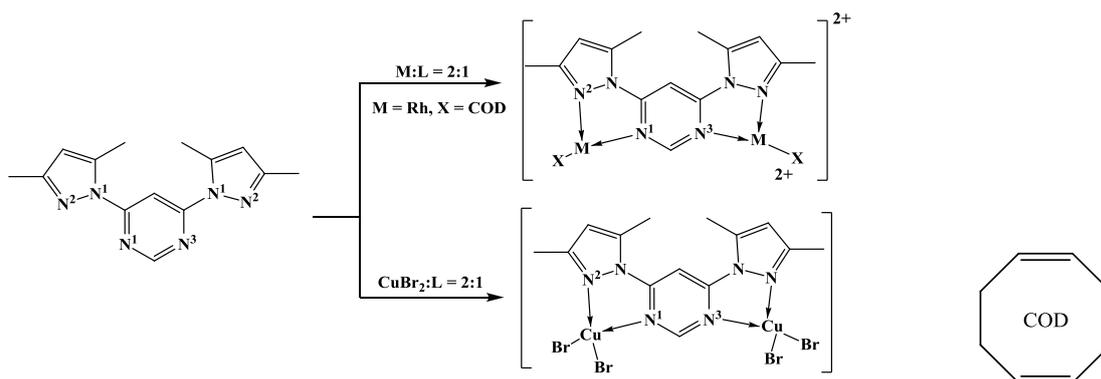


Рис. 33. Получение комплексов [{Rh(COD)}₂(3,5-Me-L^(j))](ClO₄)₂ и Cu₂(3,5-Me-L^(j))Br₄

В 2007 году появилось сообщение [103], в котором описывается комплекс меди(II) с 3,5-Me-L^(j) – Cu₂(3,5-Me-L^(j))Br₄. Комплекс получали путём взаимодействия этанольных растворов бромида меди(II) и лиганда в соотношении Cu:(3,5-Me-L^(j)) = 2:1 (рис. 33). Полученный комплекс имеет молекулярное двухъядерное строение, лиганд координируется атомами N¹ и N³ пиримидинового и N² пиразольного циклов к атому меди, координационный узел представляет собой искажённый тетраэдр (MN₂Br₂). Комплексы проявляют заметную активность в реакции полимеризации этилена [103].

Комплексы с лигандами $L^{(j)}$ и 4-Me- $L^{(j)}$

В результате реакции соединений L^n ($L^n = L^{(j)}$ или 4-Me- $L^{(j)}$), производных 4,6-бис(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина, с молекулярным комплексом палладия $[Pd(C_6XF_4)_2(COD)]$ ($X = F, H$) или с ионным комплексом палладия $[Pd(\eta^3\text{-}2\text{-Me-C}_3\text{H}_4)(Me_2CO)_2]CF_3SO_3$ получаются одноядерные или двухядерные комплексы (рис. 34) [104]. Так как соединения L^n имеют два координационных места, то реакции проводили при разных стехиометрических соотношениях Pd:L = 1:1 или Pd:L = 2:1. В случае, когда проводили реакцию 1 эквивалента $L^{(j)}$ с 1 эквивалентом $[Pd(C_6XF_4)_2(COD)]$ и 1 эквивалентом $[Pd(\eta^3\text{-}2\text{-Me-C}_3\text{H}_4)(Me_2CO)_2]CF_3SO_3$ одновременно, не были получены асимметричные комплексы. В результате всех реакций были выделены комплексы: $[{Pd}(C_6HF_4)_2]L^{(j)}$, $[{Pd}(C_6HF_4)_2]_2L^{(j)}$, $[{Pd}(\eta^3\text{-}C_4H_7)]L^{(j)}(CF_3SO_3)$, $[{Pd}(\eta^3\text{-}C_4H_7)]_2L^{(j)}(CF_3SO_3)_2$, $[{Pd}(\eta^3\text{-}C_4H_7)](4\text{-Me-}L^{(j)})(CF_3SO_3)_2$, $[{Pd}(\eta^3\text{-}C_4H_7)]_2(4\text{-Me-}L^{(j)})(CF_3SO_3)_2$. Методом РСА были установлены структуры двух комплексов $[{Pd}(\eta^3\text{-}C_4H_7)]_2L^{(j)}(CF_3SO_3)_2$ и $[{Pd}(C_6HF_4)_2]L^{(j)}$ (рис. 34).

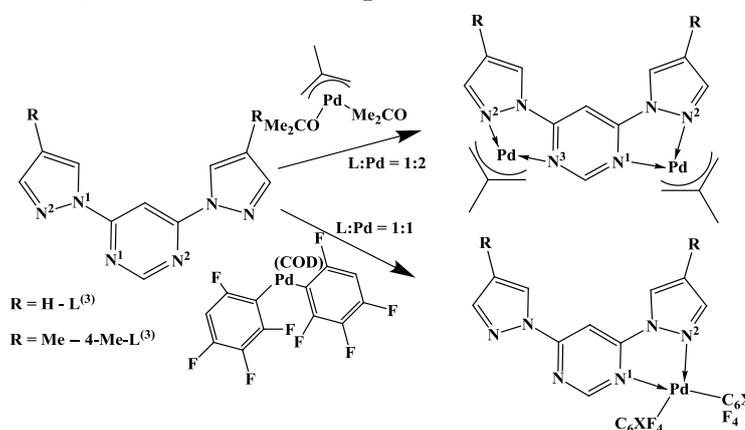


Рис. 34. Комплексы Pd с $L^{(j)}$ и 4-Me- $L^{(j)}$

Авторами было показано, что $L^{(j)}$ и 4-Me- $L^{(j)}$ выступают как дитопные лиганды и координируют к себе только симметричные фрагменты. Такое поведение объясняется тем, что прочность связи может Pd-N зависеть от вспомогательных лигандов [104].

Этой же группой исследователей были синтезированы комплексы рутения с 4,6-бис(пиразол-1-ил)пиримидином [105]. Комплекс *транс*- $[RuL^{(j)}Cl_2(COD)]$ был синтезирован при интенсивном длительном нагревании эквимольных количеств полимера $[RuCl_2(COD)]_n$ и $L^{(j)}$ в ТГФ. Этот комплекс имеет два *цис*-изомера – *цис*- $[RuL^{(j)}Cl_2(COD)]$, которые отличаются расположением молекулы $L^{(j)}$ (рис. 35).

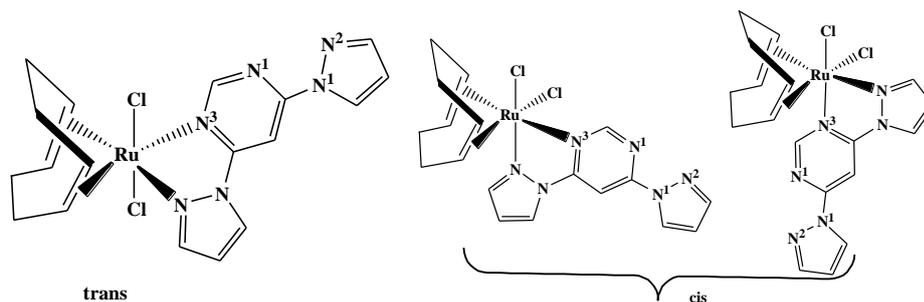


Рис. 35. Комплексы Ru(II) с $L^{(j)}$

По реакции $L^{(j)}$ и $RuCl_2(PPh_3)_2$ в 1,2-дихлорэтано получают три изомера комплекса рутения (II) $[RuCl_2(PPh_3)_2L^{(j)}]$ [105].

Комплексы с $L^{(j)}$, 3-Me- $L^{(j)}$ и 3,5-Me- $L^{(j)}$

По реакции двухъядерного комплекса $[(\eta^6-Ar)Ru(\mu-Cl)Cl]_2$ ($Ar = C_6H_6, n\text{-}^iPrC_6H_4Me$) в метаноле с двумя эквивалентами L^n ($M:L^n = 1:1$) и избытком NH_4PF_6 получают одноядерные ионные комплексы (рис. 36), катионные части которых могут быть представлены формулами $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(L^n)Cl]^+$ и $[(\eta^6-n\text{-}^iPrC_6H_4Me)Ru(L^n)Cl]^+$ ($L^n = L^{(j)}, 3\text{-Me-}L^{(j)}$ и $3,5\text{-Me-}L^{(j)}$) [106]. Для получения комплексов Ir(III) и Rh(III) проводилось взаимодействие комплексов $[(Cp^*)M(\mu-Cl)Cl]_2$ с двумя эквивалентами L^n ($M:L^n = 1:1$) в метанольных растворах. Также во всех случаях были выделены ионные одноядерные комплексы, содержащий комплексный катион $[(Cp^*)M(L^n)Cl]^+$ ($M = Ir, Ru$). При соотношении $M:L^n = 2:1$ были получены ионные комплексы с двухъядерным катионом $[\{(\eta^6-Ar)RuCl\}_2L^n]^{2+}$ ($Ar = C_6H_6, n\text{-}^iPrC_6H_4Me; L^n = L^{(j)}, 3\text{-Me-}L^{(j)}$ и $3,5\text{-Me-}L^{(j)}$) и $[\{Cp^*MCl\}_2L^{(j)}]^{2+}$ ($M = Rh, Ir$).

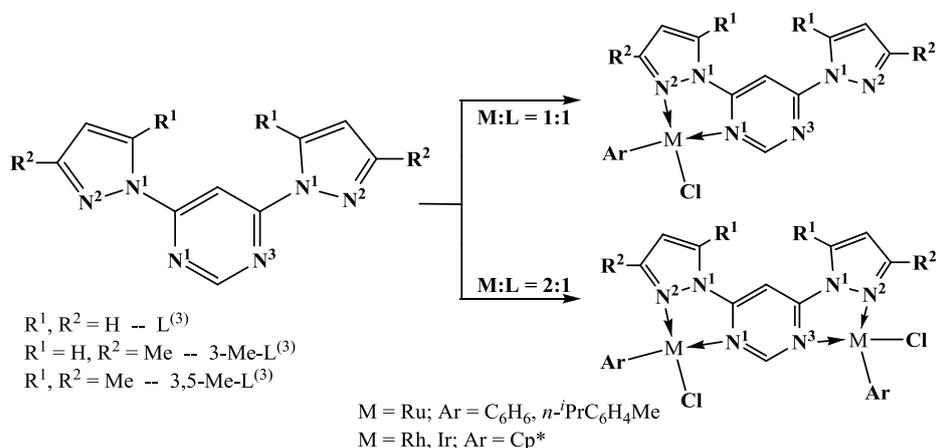


Рис. 36. Синтез комплексов Ru(II) и Rh(I) с $L^{(j)}$, 3-Me- $L^{(j)}$ и 3,5-Me- $L^{(j)}$

Структуры соединений $[(\eta^6-Ar)Ru(3,5\text{-Me-}L^{(j)})Cl]PF_6$ ($Ar = C_6H_6, n\text{-}^iPrC_6H_4Me$), $[(Cp^*)Rh(L^{(j)})Cl]PF_6$ и $[\{(\eta^6-n\text{-}^iPrC_6H_4Me)RuCl\}_2(3,5\text{-Me-}L^{(j)})]PF_6$ были установлены методом РСА, строение остальных комплексов аналогично этим комплексам. Все комплексы имеют полусэндвичевые структуры, к атому металла координирована бензольная π -система по η^6 -типу или Cp^* по η^5 -типу, молекула лиганда L^n и хлорид-ион (рис. 36). Все соединения устойчивы на воздухе и в растворённом виде [106].

Комплексы с лигандами $L^{(j)}$, 4-Me- $L^{(j)}$ и 3,5-Me- $L^{(j)}$

В 2008 году Манзано с коллегами в работе [107] сообщили о синтезе четырёхъядерных комплексов меди(II) с 4,6-бис(пиразол-1-ил)пиримидином и его производными. Комплексы $[CuL^n]_4X_4$ были получены из растворов $[Cu(CH_3CN)_4]X$ и L^n в эквимольном соотношении в хлористом метиле ($X = PF_6, BF_4, ClO_4; L^n = L^{(j)}, 4\text{-Me-}L^{(j)}$ и $3,5\text{-Me-}L^{(j)}$) (рис. 37) [107].

Полиядерные комплексы $[CuL^n]_nCl_n$ ($L^n = L^{(j)}$ и $3,5\text{-Me-}L^{(j)}$) были получены путём добавления суспензии $CuCl$ в ацетоне к раствору L^n в ацетоне. Далее были проведены

реакции полученных соединений с AgX ($\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$, $p\text{-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$, ClO_4^-), в результате были выделены комплексы $[\text{CuL}^n]_4\text{X}_4$ (для $\text{L}^n = \text{L}^{(j)}$, $\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3$, $p\text{-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3$; для $\text{L}^n = 3,5\text{-Me-L}^{(j)}$, $\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$, $p\text{-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$, ClO_4^-).

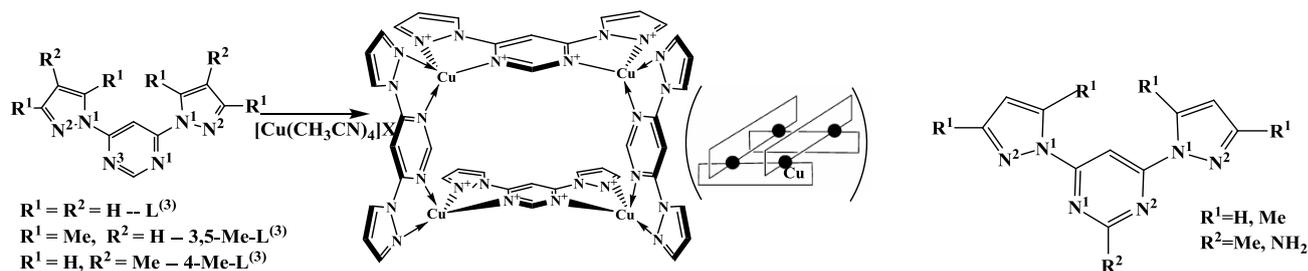


Рис. 37. Синтез комплексов $[\text{CuL}^n]_n\text{Cl}_n$ ($\text{L}^n = \text{L}^{(j)}$ и $3,5\text{-Me-L}^{(j)}$)

Рис. 38. Лиганды, использованные в работе [108]

По данным РСА комплексы $[\text{CuL}^{(j)}]_4\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{PF}_6$, ClO_4) и $[\text{Cu}(3,5\text{-Me-L}^{(j)})]_4\text{BF}_4$ имеют ионное строение, комплексный катион является четырёхъядерным и имеет структуру типа решётки $[2 \times 2]$ (рис. 37). К каждому атому меди координировано две молекулы лиганда атомами N^1 или N^3 пиримидинового и N^2 пиразольного циклов. Атомы меди находятся в искажённо-тетраэдрическом окружении. В твёрдых фазах этих соединений обнаружены взаимодействия $\text{C-H} \cdots \text{F}$ и анион- π . Взаимодействие анион- π осуществляется между атомом фтора, принадлежащем аниону $[\text{BF}_4]^-$ и π -системой пиримидинового цикла [107].

Комплексы с $\text{NH}_2\text{-L}^{(j)}$, $\text{NH}_2\text{-Me-L}^{(j)}$, $\text{Me-L}^{(j)}$, $\text{Me-Me-L}^{(j)}$

Продолжением работы [107] стал синтез четырёхъядерных комплексов меди(I) и серебра(I) с $\text{NH}_2\text{-L}^{(j)}$, $\text{NH}_2\text{-Me-L}^{(j)}$, $\text{Me-L}^{(j)}$, $\text{Me-Me-L}^{(j)}$ (рис. 38) [108]. В этой работе описаны комплексы с производным 4,6-бис(пиразол-1-ил)пиримидина, у которых варьируется заместитель во втором положении пиримидинового кольца (рис. 38).

Комплексы $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{-L}^{(j)})]_4(\text{X})_4$ ($\text{X} = \text{PF}_6^-$, BF_4^- , ClO_4^- , CF_3SO_3^-) были выделены из растворов $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{X}$ и $\text{NH}_2\text{-L}^{(j)}$ с мольной стехиометрией $\text{Cu}:\text{NH}_2\text{-L}^{(j)} = 1:1$ в хлористом метиле, реакцию проводили в инертной атмосфере. Комплексы $[\text{CuL}^n]_4(\text{X})_4$ (для $\text{L}^n = \text{NH}_2\text{-Me-L}^{(j)}$ и $\text{Me-L}^{(j)}$, $\text{X} = \text{PF}_6^-$, BF_4^- , ClO_4^- , CF_3SO_3^- ; для $\text{L}^n = \text{Me-Me-L}^{(j)}$, $\text{X} = \text{PF}_6^-$, BF_4^-) получали в аналогичных условиях [108].

Комплекс $[\text{CuL}^n]_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ ($\text{L}^n = \text{NH}_2\text{-L}^{(j)}$, $\text{Me-Me-L}^{(j)}$) синтезировали в две стадии. Суспензию CuCl в ацетоне добавляли к раствору L^n в ацетоне, после длительного перемешивания к полученному раствору добавляли AgCF_3SO_3 [108].

Полиядерные соединения $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{-Me-L}^{(j)})]_n\text{Cl}_n$ получали путём добавления суспензии CuCl в ацетоне к раствору $\text{NH}_2\text{-Me-L}^{(j)}$ в том же растворителе. Вводя суспензию полученного полиядерного комплекса в ацетоне в реакцию с AgCF_3SO_3 , получали комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{-Me-L}^{(j)})]_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ [108].

Комплексы $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{-L}^{(j)})]_4(\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{-Me-L}^{(j)})]_4\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{BF}_4^-$, ClO_4^- , CF_3SO_3^-), $[\text{Cu}(\text{Me-Me-L}^{(j)})]_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ были охарактеризованы методом РСА, их строение подобно строению комплексов, описанных в статье [107]. В структурах комплексов

сов найдены взаимодействия анион-π. Анионы BF_4^- , ClO_4^- и CF_3SO_3^- образуют водородные связи с NH_2 -группами лигандов $\text{NH}_2\text{-L}^{(j)}$ и $\text{NH}_2\text{-Me-L}^{(j)}$ (один анион находится внутри комплексного катиона, остальные – снаружи). Для проверки наличия и влияния на структуру взаимодействия анион-π, проводились ионообменные реакции комплексов в растворе. Наиболее высокую стабильность к обмену ионами проявляют комплексы, в состав которых входят ионы CF_3SO_3^- и NO_3^- [108].

Комплексы с лигандом $\text{L}^{(k)}$

Позже, в 2011, Манзано с коллегами сообщили об образовании новых решеток типа $[2 \times 2]$ с хиральным лигандом $\text{L}^{(k)}$ (рис.39) [109]. Реакция $\text{L}^{(k)}$ с тетрафтороборатами и гексафторофосфатами Cu(I) и Ag(I) при мольном соотношении $\text{M:L}^{(k)} = 1:1$ приводит к получению хиральных четырёхъядерных комплексных соединений $[\text{M}_4(\text{L}^{(k)})_4]\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{BF}_4^-$, PF_6^- , рис. 39).

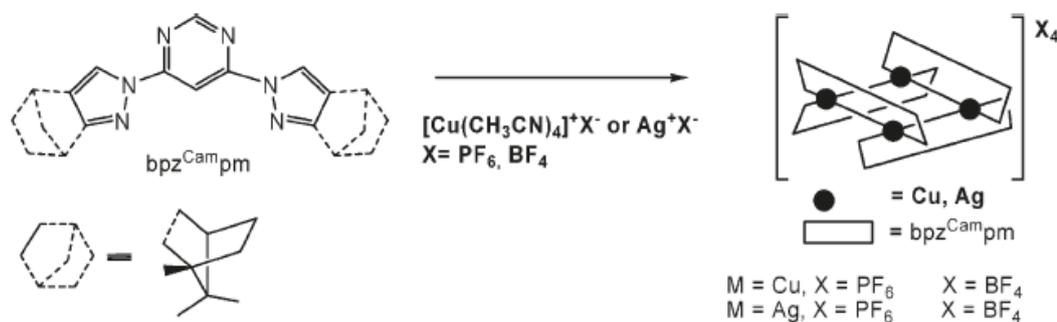


Рис. 39. Синтез комплексов Cu(I) и Ag(I) с лигандом $\text{L}^{(k)}$

По данным РСА комплексы с тетрафтороборат-анионом имеют структуру типа решётки $[2 \times 2]$: к каждому атому меди координированы две молекулы лиганда атомами азота пиразольного и пиримидинового циклов. Анионы BF_4^- находятся не во внутренней полости комплексного катиона, как было получено в работе [107], – внутреннюю полость занимает молекула растворителя. Комплексы Cu(I) обладают флуоресценцией в видимой области спектра в растворе CH_2Cl_2 [109].

Комплексы с лигандом $\text{L}^{(l)}$

В работе [103] описан синтез двух комплексов $\text{Cu}_2\text{L}^{(l)}\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), в которых бис(4,6-пиразол-1-ил)пиримидиновый лиганд имеет несимметричные заместители в пиразольных кольцах (рис. 40). Комплексы проявляют каталитическую активность в реакции полимеризации этилена. Комплексы были получены в этанольных растворах при нагревании в соотношении $\text{Cu:L}^{(l)} = 2:1$. Строение комплексов аналогично строению $\text{Cu}_2(\text{3,5-Me-L}^{(l)})\text{Br}_4$ [103].

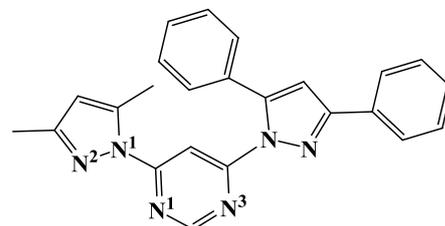


Рис. 40. Соединение $\text{L}^{(l)}$

Комплексы с лигандом $\text{L}^{(m)}$

Из метанольного раствора эквимольных количеств $\text{L}^{(m)}$ и $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ был выделен комплекс $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{L}^{(m)})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (рис.41) [110]. Комплексный катион имеет

ионное двухъядерное строение. Атомы меди связаны мостиковыми атомами кислорода анионов $\mu\text{-CH}_3\text{O}^-$ и образуют плоский фрагмент Cu_2O_2 (рис. 41). Две молекулы $\text{L}^{(\text{m})}$ координируются пиридилными атомами N^2 к атомам меди, образуя два макроцикла. В комплексе найдены антиферромагнитные взаимодействия [110].

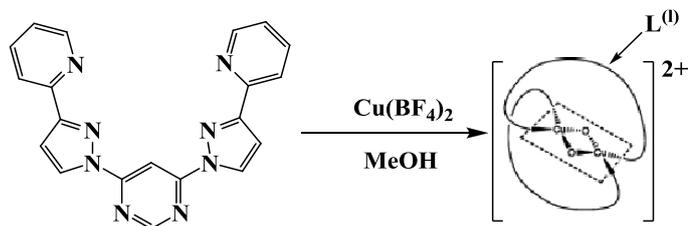


Рис. 41. Синтез комплекса меди(II) с $\text{L}^{(\text{m})}$

1.2.3. Комплексы с 2,4-бис(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами и с 2,6-бис(1*H*-пиразол-1-ил)-пиримидинами

Комплексы с лигандом $\text{H}_4\text{L}^{(0)}$

В статье [111] описывают синтез комплексов лантаноидов $\text{LnHL}^{(0)}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}, \text{Dy}$). В комплексах анионы $(\text{HL}^{(0)})^{3-}$ координируются к атому металла двумя атомами N^2 пиразольных циклов и одним атомом N^3 пиримидинового цикла, карбоксильные группы развёрнуты к атому металла, лиганд $\text{H}_4\text{L}^{(0)}$ является гептадентатным (рис. 42). Для комплексов Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} были получены спектры возбуждения, которые практически совпадают между собой. Спектры эмиссии комплексов содержат несколько линий в области 470–700 нм [111].

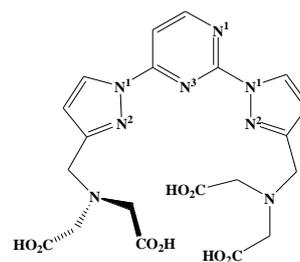


Рис. 42. Соединение $\text{L}^{(0)}$

Комплексы с лигандами $\text{L}^{(\text{p})}$ и $\text{Me-L}^{(\text{p})}$

Синтезирована серия комплексов Fe(II) с производными 2,6-бис(1*H*-пириазол-1-ил)пиримидина – $\text{L}^{(\text{p})}$ и $\text{Me-L}^{(\text{p})}$ [112]. Комплексы были получены по реакциям соответствующей соли железа(II) с $\text{L}^{(\text{p})}$ или $\text{Me-L}^{(\text{p})}$, соответственно, в спиртовых растворах (MeOH/EtOH , EtOH , $i\text{PrOH}$) при мольном соотношении $\text{Fe} : \text{L} = 1 : 2$ с целью получения координационного узла FeN_6 (рис.43). В комплексах $[\text{Fe}(\text{L}^{(\text{p})})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{Me-L}^{(\text{p})})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{EtOH}$ и $[\text{Fe}(\text{Me-L}^{(\text{p})})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ к атому железа координированы две молекулы лиганда, что приводит к октаэдрическому координационному узлу FeN_6 , в комплексах $[\text{Fe}(\text{Me-L}^{(\text{p})})\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Fe}(\text{Me-L}^{(\text{p})})(\text{SCN})_2]$ атомы железа являются пятикоординированными. Фаза комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^{(\text{p})})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, выделяющаяся из смеси MeOH/EtOH , обладает спиновым переходом без гистерезиса, в то время как синтез из EtOH и $i\text{-PrOH}$ приводит к высокоспиновой фазе этого комплекса. Все остальные комплексы являются высокоспиновыми в интервале 78-300 К [112].

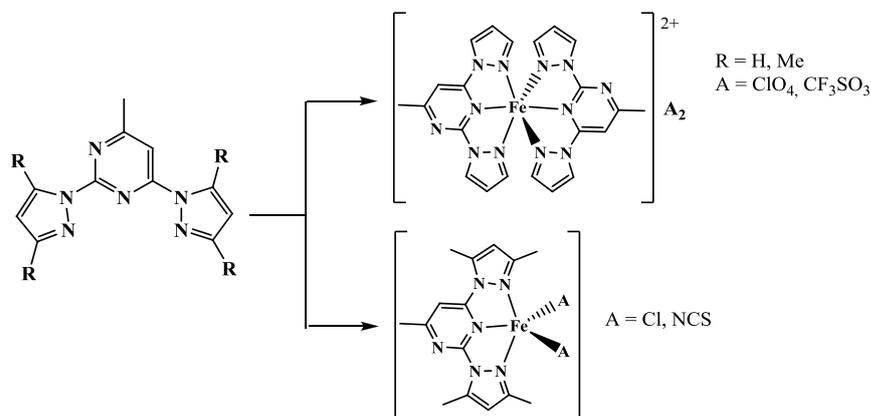


Рис. 43. Синтез комплексов Fe(II) с производными 2,6-бис(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина

1.2.4. Комплексы с 2,4,6-трис(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами

Комплексы с лигандами $L^{(q)}$, 4-*Me*- $L^{(q)}$ и 3,5-*Me*- $L^{(q)}$

Комплекс $[ReX(CO)_3(3,5-Me-L^{(q)})]$ ($X = Cl, Br, I$) был получен из бензольного раствора $[ReX(CO)_5]$ и 3,5-*Me*- $L^{(q)}$ при длительном нагревании в инертной атмосфере (рис. 44). Окончание реакции определяли по отсутствию в ИК-спектре линии, соответствующей $[ReX(CO)_5]$. Аналогичным способом были получены комплексы $[ReBr(CO)_3L^n]$ ($L^n = L^{(q)}, 4-Me-L^{(q)}$).

Комплексы $[\{ReBr(CO)_3\}_2L^n]$ ($L^n = 4-Me-L^{(q)}, 3,5-Me-L^{(q)}$) синтезировали двумя способами [113]. Первый – описанный выше способ, но с использованием соотношения $M:L^n = 2:1$. Второй способ синтеза заключался в том, что уже полученные комплексы $[ReX(CO)_5L^n]$ ($L^n = 4-Me-L^{(q)}, 3,5-Me-L^{(q)}$) вводили в реакцию с $[ReX(CO)_5]$ в соотношении 1:1. Комплексы были охарактеризованы данными ИК-спектроскопии, элементного анализа, масс-спектроскопии, ЯМР. В комплексах стехиометрии 1:1 к атому металла бидентатно-циклическим способом координирована одна молекула лиганда (атомами N^1 пиримидинового и N^2 пиразольного циклов), тогда как в комплексах стехиометрии 2:1 реализуется бис-бидентатная координация молекулы лиганда. Авторы изучали структуры комплексов в растворе.

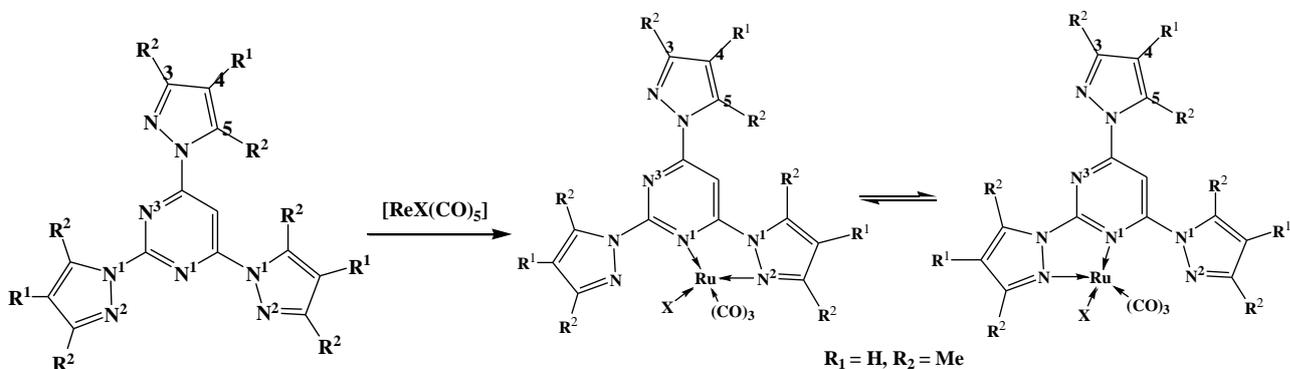


Рис. 44. Синтез комплексов рения с 4-*Me*- $L^{(q)}$ и 3,5-*Me*- $L^{(q)}$

В растворе комплексов $[ReX(CO)_5(4-Me-L^{(q)})]$ и $[ReX(CO)_5(3,5-Me-L^{(q)})]$ молекула лиганда предпочтительнее координируется атомом N^2 , принадлежащим пиразольному

кольцу, находящемуся в положении 2 (этих форм более 90%), чем в положении 4 и 6. Обмен между этими формами обнаруживали и измеряли по данным ядерно-магнитного резонанса на протонах в CD_2Cl_2 . В то же время для комплексов $[{ReBr(CO)_3}_2(L^n)]$ ($L^n = 4\text{-Me-L}^{(q)}, 3,5\text{-Me-L}^{(q)}$) подобного обмена между разными формами не наблюдалось [113]. В работе [114] описан синтез соединения $L^{(r)}$ и комплексов на его основе.

1.2.5. Комплексы с 2-(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами

Среди комплексов с пиразолилпиримидинами, комплексы с 2-(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами наиболее изучены. Известно большое количество комплексов с переходными металлами 3, 4 и 5 периодов, в литературе описаны комплексы Cu(I), Cu(II), Pt(II), Pd(II), Co(I), Ni(II), V(V), Mn(II) [115-118]. 2-(1H-пиразол-1-ил)пиримидиновый лиганд является бидентатным и координируется либо N^1 , либо N^3 пиримидиновым атомом N. Наиболее изученными соединениями являются комплексы с мепиризол (рис. 45), в которых зачастую мепиризол координируется так, что метокси-группы находятся в *цис*-положении [119-121].

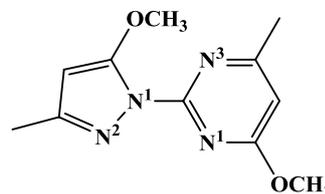


Рис. 45. Мепиризол

Большое количество замещённых 2-(1H-пиразол-1-ил)пиримидинов было синтезировано для фармацевтических целей [122].

Комплексы с лигандом $HL^{(s)}$

Были получены комплексные соединения состава $M(HL^{(s)})_2X_2$ по реакции $HL^{(s)}$ с CoX_2 ($X = Cl, Br, I$) и с MCl_2 ($M = Ni, Cu$) в этаноле при мольном соотношении $HL^{(s)}:MX_2 = 2:1$ (рис. 46). Соединение $HL^{(s)}$ имеет две таутомерных формы (рис. 47). Строение этих комплексов устанавливалось на основании косвенных данных: определение электропроводности, электронные спектры поглощения в видимой и ближней ИК-области, ИК-спектры их растворов в различной концентрации в бензоле и в CCl_4 .

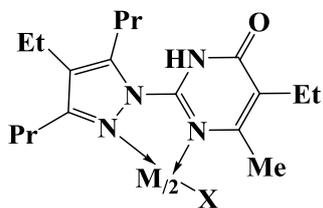


Рис. 46. Строение комплексов $M(HL^{(s)})_2X_2$

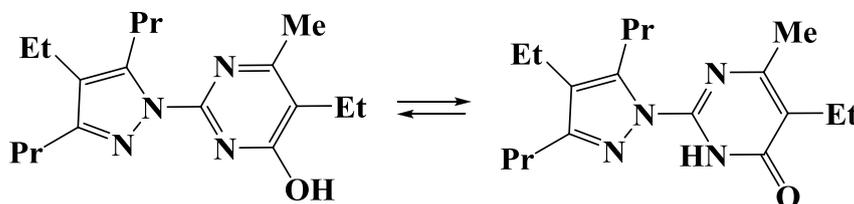


Рис. 47. Таутомерия соединения $HL^{(s)}$

Авторами предполагается октаэдрическое окружение атомов Co и Ni в этих комплексах (рис. 46) [123].

Далее в продолжении работ по синтезу комплексных соединений $HL^{(s)}$, были получены комплексы состава $M(L^{(s)})_2$ ($M = Ni, Co$), $Co(HL^{(s)})X_2$ ($X = Cl, Br, I$) и $Ni(HL^{(s)})_2X_2$ ($X = NO_3^-, SCN^-$) (рис. 48) [123]. Комплексы с депротонированным лигандом $HL^{(s)}$ получали путём добавления KOH к смеси $HL^{(s)}$ и $Co(Ac)_2$ в этаноле ($KOH:HL^{(s)}:Co =$

2:2:1). Комплексы с $\text{Co}(\text{HL}^{(s)})\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и $\text{Ni}(\text{HL}^{(s)})_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{SCN}^-$) выделяли из смесей $\text{HL}^{(s)}$ и соответствующей соли MX_2 в бензоле или этаноле. Данные электронных спектров отражения и поглощения, значения $\mu_{\text{эф}}$ и их температурная зависимость свидетельствуют об октаэдрическом окружении центрального иона $\text{Co}(\text{II})$ в комплексных соединениях $\text{Co}(\text{HL}^{(s)})_2$, $\text{Co}(\text{HL}^{(s)})_2\text{Cl}_2$ и $\text{Co}(\text{HL}^{(s)})_2\text{Br}_2$ (на рисунке 48 представлены возможное строение двух последних). Аналогичное строение имеют комплексы $\text{Ni}(\text{HL}^{(s)})_2\text{X}$.

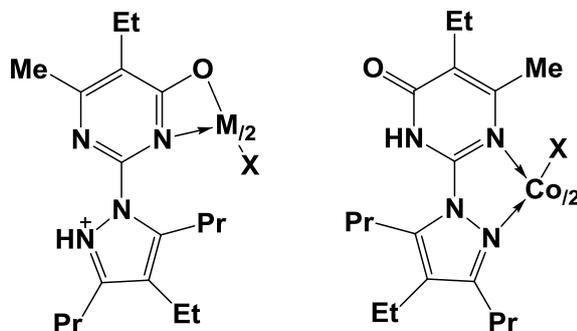


Рис. 48. Строение комплексов $\text{Co}(\text{HL}^{(s)})_2$, $\text{Co}(\text{HL}^{(s)})_2\text{X}_2$

На основании анализа ИК-спектров и магнитных данных был сделан вывод о том, что комплексы $\text{Co}(\text{HL}^{(s)})_2$ и $\text{Ni}(\text{HL}^{(s)})_2$ имеет полимерное строение, достигаемое за счёт координации к фрагменту $[\text{CoHL}^{(s)}]$ донорных атомов соседних ионов L^- . Судя по положению максимумов полос поглощения и их интенсивности в электронных спектрах комплексов $\text{Co}(\text{HL})\text{X}_2$, а также магнитных данных, можно сделать вывод о тетраэдрическом окружении атома кобальта в этих соединениях, на рисунке 48 представлено возможное строение этих комплексов [123-124]. В работе [125] изучалось возможное экстракционное разделение кобальта(II), Ni(II) и Cu(II) с помощью HL. Максимальное разделение наблюдается для пары медь-железо в солянокислых, азотнокислых и сернокислых средах и для пары медь-кобальт в сернокислых средах [125].

В работе [91] описаны синтез и исследование строения комплексов $\text{Co}(\text{L}^n)\text{X}_2$ ($\text{L}^n = \text{Me-L}^{(t)}, \text{Pr-L}^{(t)}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, рис. 49-50). Комплексы были получены по реакции L^n и $\text{CoX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L}^n:\text{Co} = 1:1$) в этанольных растворах при нагревании.

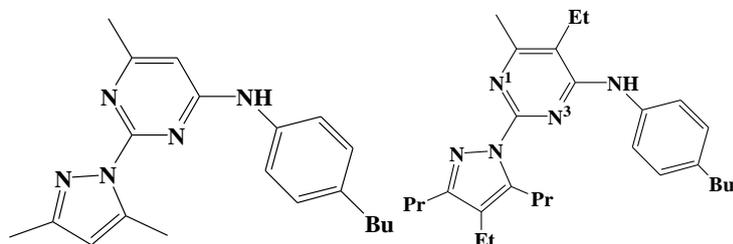


Рис. 48. Соединения $\text{Me-L}^{(t)}$ и $\text{Pr-L}^{(t)}$

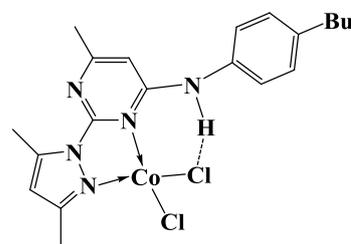


Рис. 50. Строение комплекса $\text{Co}(\text{Me-L}^{(t)})\text{Cl}_2$

На основании анализа электронных спектров поглощения предполагается тетраэдрическое строение координационных узлов в комплекса CoL^nX_2 . При анализе полос, соответствующим колебаниям связей N–H в ИК-спектрах комплексов, было обнаружено, что в фазе комплекса $\text{Co}(\text{Me-L}^{(t)})\text{X}_2$ присутствует два изомера. В одном изомере

пиримидиновый цикл координируется атомом N³ к атому Co, что позволяет реализоваться внутримолекулярной водородной связи (ВВС) группы N-H...X (X = Cl, Br) (рис. 48-50). В другом изомере координация к атому Co происходит атомом N¹ пиримидинового цикла и внутримолекулярной водородной связи не наблюдается. По данным ИК-спектроскопии в соединения Co(**Pr-L**^(t))X₂ внутримолекулярных связей не наблюдается. При анализе электронных спектров отражения порошков комплексов были обнаружены полосы, относящиеся к примесям комплексов с ионом кобальта в октаэдрическом окружении. Основываясь на этом, авторы в работе [90] сообщают о синтезе октаэдрических комплексов Co(Lⁿ)₂X₂ (Lⁿ = **Me-L**^(t), **Pr-L**^(t); X = Cl, Br, I). Комплексы были получены по реакции соответствующей соли Co(II) и Lⁿ в мольном соотношении 1:2 из бензольных растворов. Комплексы Co(**Pr-L**^(t))₂X₂ так же, как и соединения Co(**Pr-L**^(t))X₂, не имеют дополнительной стабилизации за счёт ВВС, а комплексы Co(**Me-L**^(t))₂X₂, подобно комплексам Co(**Me-L**^(t))X₂, представляют собой фазу, состоящую из двух изомерных комплексов – с ВВС и без ВВС. Дополнительная устойчивость комплексов с ВВС наблюдается при исследовании их диссоциации в бензольных растворах [90].

Синтезированы комплексы состава Co(L^(u))X₂, Co(**Et-L**^(u))X₂ (X = Cl, Br), Cu(**Et-L**^(u))Cl₂ (рис.51). Комплексы CoLX₂ (L = L^(u), **Et-L**^(u); X = Cl, Br) получали по реакции Lⁿ и CoX₂ (X = Cl, Br) при мольном соотношении M:Lⁿ = 1:1 в этаноле. Комплекс Cu(**Et-L**^(u))Cl₂ был получен по аналогичной реакции, только начальным металлсодержащим реагентом выступал CuCl₂. Строение комплексов было установлено на основании элементного анализа и косвенных методов (электронная, рентгеноэлектронная и ИК-спектроскопия, магнитные измерения). Авторы предполагают пятикоординированный атом металла в этих комплексах (MN₃X₂) как показано на рисунке 51. На основании данных об ИК-спектрах разбавленных растворов комплексов было показано, что в структуре комплексной молекулы присутствуют две внутримолекулярные водородные N...H связи [92].

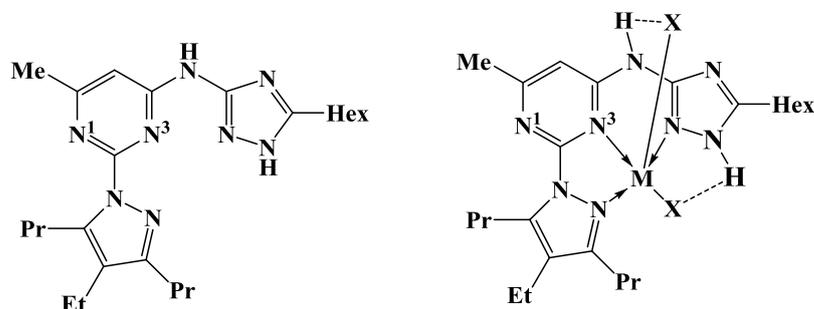


Рис. 51. Строение лиганда **Et-L**^(u) и предполагаемое строение комплексов Co(II)

Комплексы с 2-(1H-пиразол-1-ил)пиримидином (L^(v)) и его производными

Синтез незамещённого 2-(1H-пиразол-1-ил)пиримидина был описан в работах [93-94] (рис. 52). Основная реакция для получения лигандов пиразолилпиримидинового

ряда – нуклеофильное замещение галогена в пириимидиновом кольце пиразолат-анионом [93-94].

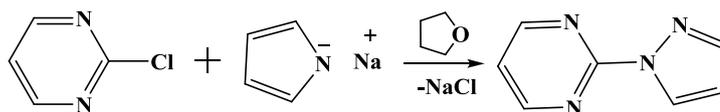


Рис. 52. Синтез 2-(1*H*-пиразол-1-ил)пириимидина

В продолжении работы [93-94] авторы синтезировали серию рутениевых комплексов с $L^{(v)}$ [95]. Комплекс $[Ru(bipy)_2(L^{(v)})](PF_6)_2$ был получен путём добавления водного раствора NH_4PF_6 к водно-этанольной смеси $L^{(v)}$ и $[Ru(bipy)_2Cl_2]$. Так же был получен комплекс содержащий только лиганд $L^{(v)}$ $[Ru(L^{(v)})_3](PF_6)_2$, для синтеза этого соединения источником рутения был выбран комплекс $[Ru(dmsO)_2Cl_2]$. Составы полученных комплексов были установлены на основании данных элементного анализа и данных ЯМР (1H и C^{13}) [95].

В работе [105] были синтезированы 9 новых комплексов с 2-(1*H*-пиразол-1-ил)пириимидином $L^{(v)}$ и его производным **3,5-Me- $L^{(v)}$** (рис. 53). Комплексы $[Pd(L^n)Cl_2]$ ($L^n = L^{(v)}, Me-Me-L^{(v)}$) были выделены из смеси L^n и $PdCl_2(PhCN)_2$ в ТГФ при комнатной температуре. По аналогичной методике были получены комплексы $[Pd(L^n)ClMe]$ ($L^n = L^{(v)}, 3,5-Me-L^{(v)}$), в качестве источника ионов палладия был выбран $PdClMe(COD)$. В результате пропускания CO через раствор полученных комплексов $[Pd(L^n)ClMe]$ ($L^n = L^{(v)}, 3,5-Me-L^{(v)}$) были выделены комплексы $[Pd(L^n)Cl(COMe)]$, причём в случае $L^n = 3,5-Me-L^{(v)}$ наблюдали образование двух пространственных изомеров, которые отличаются между собой положениями хлорид-иона и COMe-группы. Наличие двух изомерных форм объясняется низким энергетическим барьером разрыва связи Pd-N в растворе.

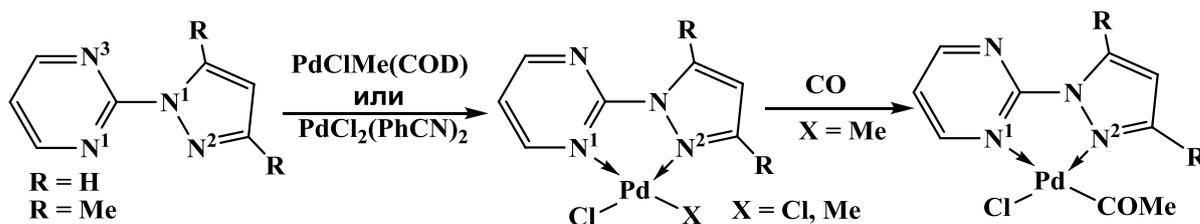


Рис. 53. Синтез комплексов Pd(II) с $L^{(v)}$ и **3,5-Me- $L^{(v)}$**

Комплекс $[PdL^{(v)}Cl(COMe)]$ был охарактеризован данными РСА, структура комплекса молекулярная, одноядерная, атом палладия находится в искажённом плоскоквадратном окружении, два координационных места занимает одна молекула $L^{(v)}$. По данным элементного анализа, ЯМР и ИК-спектроскопии предполагается, что строение других комплексов Pd(II) аналогично $[PdL^{(v)}Cl(COMe)]$ [105].

Ионный комплекс $[PdL^{(v)}(CNCH_3)_2](BF_4)_2$ был выделен из эквимольной смеси $[Pd(CNCH_3)_2](BF_4)_2$ и $L^{(v)}$ в ТГФ. Его строение аналогично вышеописанным комплексам Pd(II) [105].

Комплексы с центральными атомами Ag(I) и Cu(I) были получены при стехиометрии $M:L^{(v)} = 1:2$ $[Ag(L^{(v)})_2](CF_3SO_3)$ и $[Cu(L^{(v)})_2](PF_6)$ (рис.54). Комплекс Ag(I) был получен из смеси $AgCF_3SO_3$ и $L^{(v)}$ в ТГФ при длительном перемешивании в защищённом от света месте. Комплекс Cu(I) был синтезирован из стехиометрической смеси $[Cu(CH_3CN)_4](PF_6)$ и $L^{(v)}$ в Me_2CO .

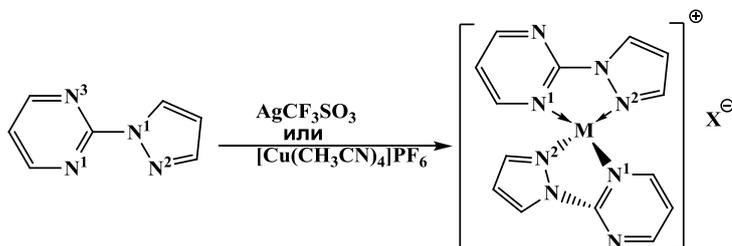


Рис. 54. Синтез комплексов Ag(I) и Cu(I) с $L^{(v)}$

Комплексы имеют ионное строение, атом металла находится в искажённо-тетраэдрическом окружении, к нему координированы 2 молекулы $L^{(v)}$ бидентатно-циклическим способом атомами N^1 пиридинового и N^2 пиразольного циклов.

Часть работы [105] посвящена комплексам рутения(II). Комплекс транс- $[RuL^{(v)}Cl_2(COD)]$ был синтезирован при интенсивном длительном нагревании полимера эквимольных количеств $[RuCl_2(COD)]_n$ и $L^{(v)}$ в ТГФ (рис. 55). Этот комплекс имеет два *цис*-изомера *цис*- $[Ru L^{(v)}Cl_2(COD)]$, которые отличаются расположением молекулы $L^{(v)}$ [105].

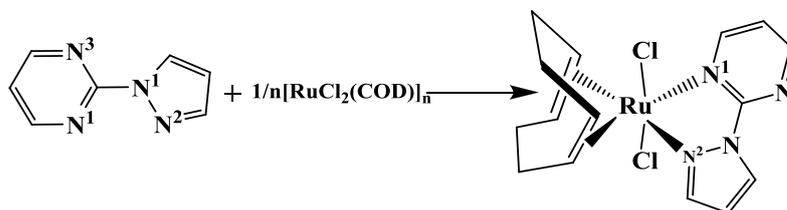


Рис. 55. Синтез комплексов Ru(II) с $L^{(v)}$ и с COD

Комплексы $[Pd(Ar)_2L^{(v)}]$ ($Ar = C_6F_5, C_6HF_4$) были выделены из смеси $L^{(v)}$ и $[Pd(Ar)_2(COD)]$ в соотношении 1:1 в ТГФ, синтез комплекса осуществлялся при длительном перемешивании. В то же время синтез комплекса $[Pt(C_6F_5)_2L^{(v)}]$ из смеси $L^{(v)}$ и $Pt(C_6F_5)_2(THF)_2$ (мольное соотношение 1:1) в CH_2Cl_2 не требует длительного перемешивания. Выводы о структурах этих комплексов были сделаны на основании 1H , ^{13}C и ^{19}F ЯМР и ИК-спектров. Из данных ЯМР для комплекса $[Pd(C_6HF_4)_2L^{(v)}]$ не обнаружено процесса разрыва связи Pd–N в растворе и, как следствие этого, *цис*-*транс*-изомеризации комплекса [126].

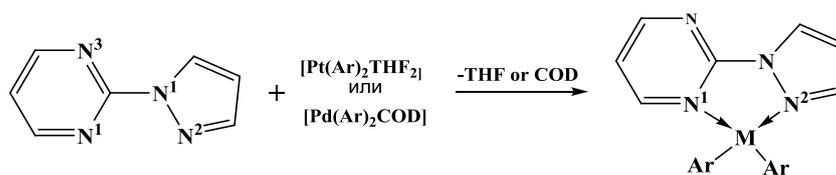


Рис. 56. Синтез комплексов $[Pd(Ar)_2L^{(v)}]$ ($Ar = C_6F_5, C_6HF_4$)

В 2012 году Канелас и коллеги опубликовали две работы [127-128], посвящённые комплексам Cu(II) с $L^{(v)}$ (рис. 57). Комплексные соединения $[CuL^{(v)}Cl_2]$, $[CuL^{(v)}_2(H_2O)_2](NO_3)_2$, $[CuL^{(v)}_2(H_2O)](NO_3)_2$, $[CuL^{(v)}(NO_3)_2]_n$ были синтезированы с высокими выходами по реакциям $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ или $Cu(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и $L^{(v)}$ в ацетоне. Комплекс $[CuL^{(v)}Cl_2]$ имеет молекулярное одноядерное строение, геометрия координационного узла – плоскочватратная. Комплекс $[CuL^{(v)}_2(H_2O)_2](NO_3)_2$ имеет ионное строение, атом Cu имеет октаэдрическое строение координационного узла, молекулы воды координированы в аксиальном положении. Комплекс $[CuL^{(v)}_2(H_2O)](NO_3)_2$ имеет ионное строение, во внутренней сфере координирована только одна молекула воды, и координационный узел имеет пятикоординированную тригонально-бипирамидальную геометрию. Комплекс $[CuL^{(v)}(NO_3)_2]_n$ имеет полимерное строение, координационный узел – квадратная пирамида. В комплексы $[CuL^{(v)}_2(H_2O)_2](NO_3)_2$ и $[CuL^{(v)}_2(H_2O)](NO_3)_2$ присутствует взаимодействие анион- π , в комплексе $[CuL^{(v)}Cl_2]$ взаимодействие анион- π не наблюдается. В структуре полимерного комплекса меди(II) наблюдается взаимодействие анион- π между терминальными NO_3 -ионами и пиразольными кольцами, полимерные цепочки комплексов связаны друг с другом водородными связями и π - π -стекингом [127].

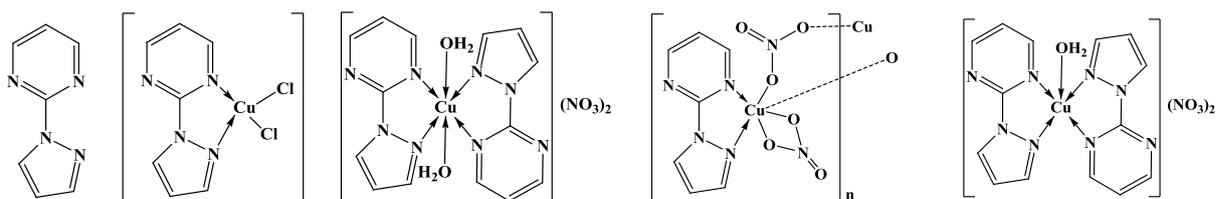


Рис. 57. Синтез комплексов Cu(II) с $L^{(v)}$

Комплексные соединения $[ZnL^{(v)}_2Cl_2]$ и $[Zn_2L^{(v)}_2Cl_4]$ были получены с высокими выходами по реакциям $ZnCl_2$ и $L^{(v)}$ в ацетоне при комнатной температуре. Для синтеза первого комплекса брали соотношение $M:L^{(v)} = 1:2$, для второго – $M:L^{(v)} = 2:1$. Оба комплекса были охарактеризованы методом РСА и имеют молекулярное строение (рис. 58). Первый комплекс имеет одноядерное строение, атом цинка находится в октаэдрическом окружении; второй комплекс имеет двухъядерное строение, оба атома цинка находятся в тетраэдрическом окружении и соединены между собой двумя мостиковыми атомами Cl. В обоих структурах образуются супрамолекулярные структуры при помощи π - π -стекинга и анион- π взаимодействия. Теоретические расчёты электростатической потенциальной энергии показали, что эти взаимодействия играют большую роль в упаковке молекул в твёрдое состояние [128].

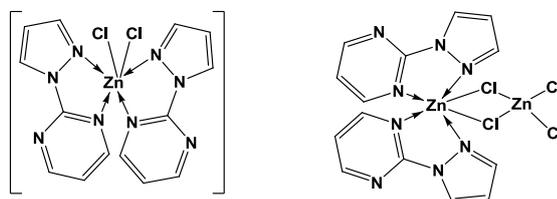


Рис. 58. Строение комплексов Zn(II) с $L^{(v)}$

Комплексы $M(\text{Me-Me-L}^{(v)})_3X_2 \cdot nH_2O$ ($X = ClO_4^-, BF_4^-, I^-$; $n = 0, 2$; $M = Co, Ni, Cu$) были получены из этанольных растворов путём добавления раствора $\text{Me-Me-L}^{(v)}$ к раствору соответствующей соли [129]. Комплекс $Cu(\text{Me-Me-L}^{(v)})_3I_2$ был синтезирован по реакции комплекса перхлората меди(II) и KI. Во всех реакциях мольное соотношение $M:(\text{Me-Me-L}^{(v)})$ составляло 1:3.

Строение комплексов устанавливалось на основании данных электронной и колебательной спектроскопии, магнитной восприимчивости соединений в твёрдом состоянии и измерений электропроводность в растворе (рис. 59).

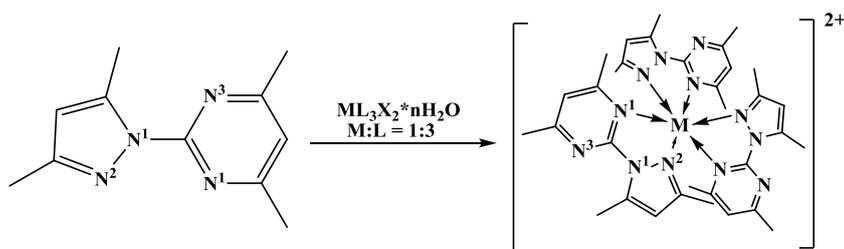


Рис. 59. Предполагаемое строение комплексов Co, Ni, Cu с $\text{Me-Me-L}^{(v)}$

В комплексах к иону металла координированы три молекулы $\text{Me-Me-L}^{(v)}$ (бидентатно-циклическая координация, октаэдрическое окружение MN_6). Геометрия координационного узла комплексов Co(II) и Ni(II) – искажённый октаэдр, магнитный момент комплекса Co(II) – 3.89 М.Б. характерный для высокоспиновых октаэдрических комплексов Co(II). Комплексы тетрафторобората и перхлората Cu(II) имеют псевдооктаэдрическую геометрию координационного узла, комплекс $[Cu(\text{Me-Me-L}^{(8)})_3I_2]$ – правильный октаэдр. Измерения электропроводности комплексов в ацетонитриле показало, что они являются ионными соединениями, во внутренней сфере находятся три нейтральные молекулы $\text{Me-Me-L}^{(v)}$, а противоионы находятся во внешней координационной сфере. Все комплексы растворимы в воде и недонорных органических растворителях. Водные растворы комплексов через некоторое время меняют окраску, что, по-видимому, свидетельствует об их диссоциации [129].

Позже эти авторы сообщили в статье [130] о синтезе комплексов стехиометрии $M:(\text{Me-Me-L}^{(v)}) = 1:1$. Из этанольных растворов лиганда и соответствующей соли металла MX_2 ($M = Co, Ni$; $X = Cl, Br, I, NO_3, ClO_4, BF_4, SCN$) были выделены комплексы $[M(\text{Me-Me-L}^{(v)})_2X_2] \cdot nH_2O$ ($n = 0, 2$). По аналогичной методике были синтезированы комплексы меди $[Cu(\text{Me-Me-L}^{(v)})_2X_2(H_2O)_2]$ ($X = Cl, Br$), комплекс роданида меди(II) такой же стехиометрии получали в две стадии. На первой стадии получали раствор комплекса хлорида меди(II), на второй к раствору данного комплекса добавляли этанольный раствор роданида аммония. Исходя из данных мольной проводимости, магнитных измерений при комнатной температуре, спектров диффузного отражения и ИК-спектроскопии были сделаны выводы о строении комплексов. К атому металла бидентатно-циклическим способом координируется одна молекула $\text{Me-Me-L}^{(v)}$ и два аниона [130].

Саха и Мукерджи опубликовали статью [131], описывающую синтез комплексов ряда платиновых металлов с лигандом **Me-Me-L^(v)** (рис. 60). Комплексы палладия(II) и платины(II) были получены в две стадии. На первой стадии были выделены комплексы $[M(\text{Me-Me-L}^{(v)})\text{Cl}_2]$ из водно-этанольного раствора MCl_2 и **Me-Me-L^(v)** в соотношении 1:1 ($M = \text{Pt, Pd}$). На второй стадии проводили реакцию полученного комплекса с соответствующей солью NH_4X или NaX ($X = \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-$; $M:X = 1:2$) в водном растворе на водяной бане и выделяли комплексы $[\text{Pd}(\text{Me-Me-L}^{(v)})\text{X}_2]$ ($X = \text{Br, I, SCN}^-, \text{ClO}_4^-, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-$) и $[\text{Pt}(\text{Me-Me-L}^{(v)})\text{X}_2]$ ($X = \text{Br, SCN, NO}_2$). Для получения комплексов $[\text{Rh}(\text{Me-Me-L}^{(v)})_2\text{X}_2]\text{X}$ ($X = \text{Cl, Br, I}$) использовали аналогичную схему, но выбирали на первой стадии стехиометрию $\text{Rh}:\text{Me-Me-L}^{(v)} = 1:2$.

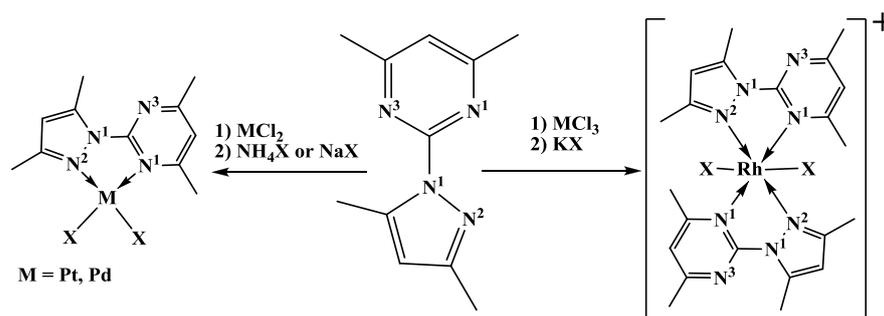


Рис. 60. Синтез комплексов Pt(II) и Pd(II) с **Me-Me-L^(v)**

По данным РСА комплексы Pd(II) и Pt(II) молекулярные и имеют плоско-квадратную геометрию координационного узла (MN_2X_2), комплексы Rh(III) – псевдо-октаэдрическую (MN_4X_2), комплексы $[\text{Rh}(\text{Me-Me-L}^{(v)})_2\text{X}_2]\text{X}$ являются ионными соединениями. Молекула **Me-Me-L^(v)** координируется к атому металла бидентатно-циклическим способом атомами N^1 -пиримидинового и N^2 -пиразольного циклов. Спектральные данные (электронная, ИК-спектроскопия, ЯМР) и измерения электропроводности согласуются с данными РСА [131].

Комплексы $[\text{Fe}(\text{Me-Me-L}^{(v)})_2\text{X}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{SCN}^-$; $n = 0, 2$) и $[\text{Fe}(\text{Me-Me-L}^{(v)})_3]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-, \text{I}^-$; $n = 0, 2$) были получены и охарактеризованы данными ИК-спектроскопии, магнетохимии, спектров диффузного отражения, ЭПР-спектроскопии [132]. Комплексы железа(III) имеют искажённо-октаэдрическую геометрию координационного узла, в комплексах стехиометрии 1:2 к центральному атому бидентатно-циклическим способом координированы две молекулы **Me-Me-L^(v)**, и два хлорид-иона (узел MN_4Cl_2). Строение комплексов железа стехиометрии 1:3 – ионное, к центральному атому координированы 3 молекулы **Me-Me-L^(v)**, которые занимают 6 координационных мест (FeN_6). Было обнаружено, что комплекс $[\text{Fe}(\text{Me-Me-L}^{(v)})_2\text{Cl}_2]$ при комнатной температуре находится в высокоспиновом состоянии [132].

Комплексы $\text{Cu}(\text{Ph-Ph-L}^{(v)})\text{X}_2$ ($X = \text{Cl, Br}$) были синтезированы в этанольных растворах при интенсивном нагревании (рис. 61), комплекс $\text{Cu}(\text{Ph-Ph-L}^{(v)})(\text{MeCN})\text{Br}$ был получен из раствора комплекса $\text{Cu}(\text{Ph-Ph-L}^{(v)})\text{Br}_2$ в смеси CHCl_3 и MeCN , в результате восстановления меди(II) до меди(I) бромид-ионом [115].

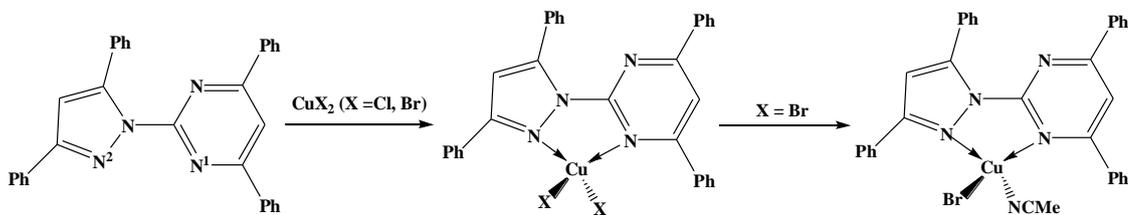


Рис. 61. Синтез комплексов Cu(II) с Ph-Ph-L^(v)

По данным РСА комплексы имеют молекулярное строение, молекула Ph-Ph-L^(v) координируется к иону меди Cu²⁺ или Cu⁺ бидентатно-циклическим способом атомами N² пиразольного и N¹ пиримидинового циклов. Координационный узел комплексов меди(II) дополняется до искажённого тетраэдра двумя галогенид-ионами. В комплексе меди(I) координационный узел дополняется до тетраэдра одним бромид-ионом и одной молекулой ацетонитрила.

Для комплексов меди(II) была изучена каталитическая активность в реакции полимеризации этилена с сокатализаторами MAO (метилалюмоксан) и ТИБА (триизобутилалюминий) [115].

Комплекс [Mo(Me-Me-L^(v))O₂Cl₂] был получен из этанольного раствора MoO₂(асас)₂ и L (L = 2-(1-гидрокси-2-метилгидразино)-4,6-диметилпиримидин) в кислой среде (Mo:L = 1:1) [99]. В реакции одновременно происходит комплексообразование и конденсация L и асас с образованием пиразольного цикла (рис.62).

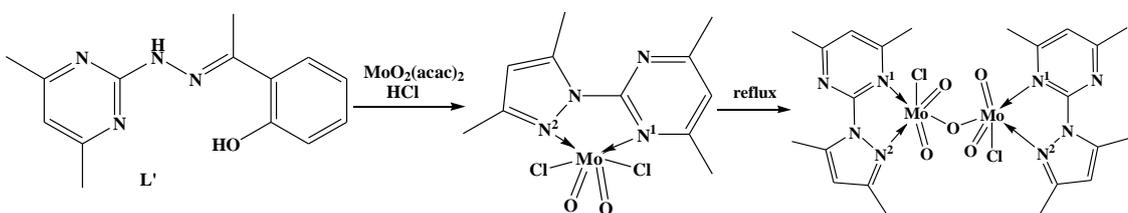


Рис. 62. Синтез комплекса [Mo(Me-Me-L^(v))O₂Cl₂]

При кипячении в течении нескольких часов смеси такого же состава выделяли двухядерный комплекс [Mo₂(Me-Me-L^(v))₂O₄(μ-O)Cl₂], при этом цвет раствора менялся. Монокристаллы обоих комплексов были получены путём медленной кристаллизацией из маточного раствора. По данным РСА в одноядерном и двухядерном комплексах атом молибдена находится в искажённо-октаэдрическом окружении, молекула Me-Me-L^(v) координируется бидентатно-циклическим способом, дополняют координационную сферу атомы кислорода и хлорид-ионы (узлы MoO₂Cl₂N₂ и MoO₃ClN₂). В комплексе [Mo₂(Me-Me-L^(v))₂O₄(μ-O)Cl₂] атомы молибдена связаны мостиковым атомом кислорода [99].

Ионные комплексы [PdMe(MeCN)L][BAr'₄] (L = L^(v), 4-Me-L^(v), 4-Br-L^(v); Ar' = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃) были синтезированы в две стадии (рис. 63). На первой стадии были синтезированы нейтральные комплексы [PdMeCl(4-Me-L^(v))] и [PdMeCl(4-Br-L^(v))] по ранее описанной методике получения [PdMeClL^(v)] [105,133] путём добавления одного эквивалента соответствующего лиганда к раствору комплекса [PdMeCl(cod)] в толуоле. На

второй стадии к раствору полученных нейтральных комплексов в хлористом метиле добавляли эквивалентное количество $\text{Na}[\text{BAr}'_4]$ в ацетонитриле. Предположения о строении выделенных комплексных соединений были сделаны на основе элементного анализа, ЯМР-спектров на ядрах ^1H и ^{13}C .

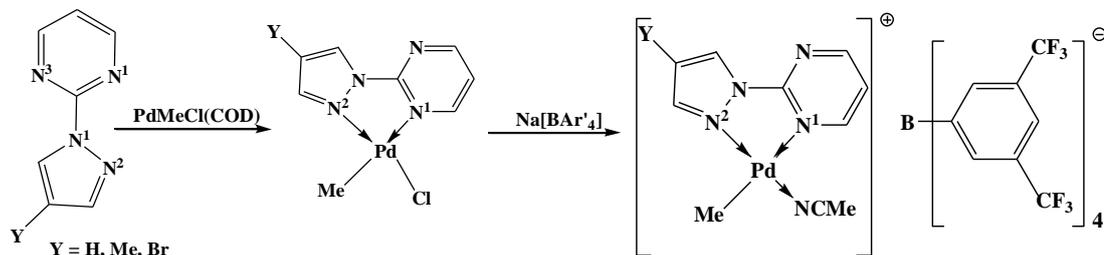


Рис. 63. Синтез комплексов $[\text{PdMe}(\text{MeCN})\text{L}][\text{BAr}'_4]$ ($\text{L} = \text{L}^{(v)}, 4\text{-Me-L}^{(v)}, 4\text{-Br-L}^{(v)}$)

Ионные комплексных соединений проявляют каталитическую активность в реакции сополимеризации $\text{CO}/4$ -*трет*-бутилстирола и триполимеризации $\text{CO}/$ этилен/ 4 -*трет*-бутилстирол [117].

Синтезированы 4 комплекса палладия(II) с метил- и бром-производными 2-(1*H*-пиразол-1-ил)пиридина. Комплексы $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{L}^n][\text{BAr}'_4]$ ($\text{L}^n = 4\text{-Me-L}^{(v)}, 4\text{-Br-L}^{(v)}$; $\text{Ar}' = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) были выделены из смеси L^n , TlBAr'_4 и $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\mu\text{-Cl})_2]$ в толуоле (соотношение $\text{Pd:L}^n:\text{TlBAr}'_4 = 1:1:1$) (рис. 64) [134].

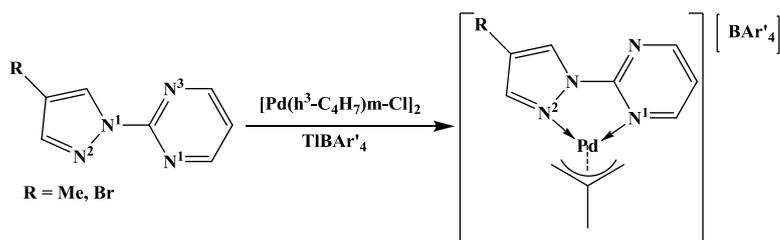


Рис. 64. Синтез комплексов $[\text{PdMe}(\text{MeCN})\text{L}][\text{BAr}'_4]$ ($\text{L} = \text{L}^{(v)}, 4\text{-Me-L}^{(v)}, 4\text{-Br-L}^{(v)}$)

Комплексы $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{L}^n][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ($\text{L}^n = 4\text{-Me-L}^{(v)}, 4\text{-Br-L}^{(v)}$) были получены в две стадии. На первой стадии получали раствор $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{TГФ})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ в ТГФ при взаимодействии $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\mu\text{-Cl})_2]$ с AgCF_3SO_3 . На второй стадии к полученному раствору добавляли стехиометрическое количество L^n ($\text{L}^n:\text{Pd} = 1:1$). Все реакции с Ag^+ проводили в защищённом от света месте. Соединения были охарактеризованы данными элементного анализа, ИК-спектроскопии и ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C . Все синтезированные комплексы имеют ионное строение, к атому Pd бидентатно-циклическим способом координирована молекула L^n и фрагмент C_4H_7^- по η^3 -типу [134].

Комплексы с лигандом $\text{HL}^{(x)}$

С лигандом, включающим в себя основания Шиффа, были получены молекулярные одноядерные комплексы меди(II) и ванадия(V) (рис. 65) [135]. Особенностью выбранного лиганда является то, что он может быть в двух формах – кетонной и енольной, и может выступать как тетрадентатный или тридентатный лиганд. Комплекс ванадия(V) был синтезирован из метанольного раствора $\text{HL}^{(x)}$ и $\text{VO}(\text{асас})_2$ в соотношении $\text{M}:\text{HL}^{(x)} = 1:1$. В результате с высоким выходом был получен фиолетовый осадок

$[\text{VOL}^{(x)}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3\text{OH}]$. Комплекс меди(II) $[\text{CuL}^{(x)}\text{ClO}_4]$ был получен в аналогичных условиях по реакции $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HL}^{(x)}$.

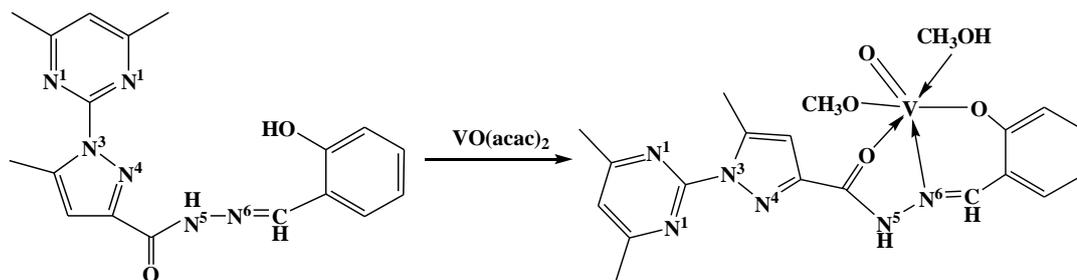


Рис. 65. Синтез комплекса ванадия(V) с $\text{HL}^{(x)}$

Из раствора комплекса $[\text{VOL}^{(x)}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3\text{OH}]$ были получены монокристаллы, пригодные для РСА. В полученной структуре координационный узел – искажённый октаэдр, три координационных места у атома ванадия занимает лиганд, остальные три – O^{2-} , CH_3O^- и молекула метанола. В этом случае ион $\text{L}^{(x)}$ координируется одним атомом азота (N^6), принадлежащим основанию Шиффа, и двумя атомами кислорода – гидроксильным и кетонным. Атомы азота, принадлежащие пиразолилпиримидиновому фрагменту, не координированы [135].

Комплексы с лигандом $\text{L}^{(y)}$

Комплекс $[\text{CuL}^{(y)}\text{Cl}]$ можно получить двумя путями (рис. 66) [136]. Первый способ – по реакции $\text{L}^{(y)}$ с CuCl в соотношении 1:1 в метанольном растворе, второй способ – при проведении реакции $\text{L}^{(y)}$ с CuCl_2 (стехиометрия 1:1) в присутствии восстановителя 2-меркапто-4,6-диметилпиримидина. Комплекс $[\text{CuL}^{(y)}(\text{SCN})]$ синтезировали только по первому способу. По данным РСА строение комплекса $[\text{CuL}^{(y)}\text{Cl}]$ одноядерное молекулярное, координационный узел, образованный пиразольным и пиримидиновым атомами азота N^1 и N^2 соответственно, и атомом хлора, – искажённый плоский треугольник. Углы в хелатном цикле $\text{Cl}-\text{Cu}-\text{N}$ (пиримидин) и $\text{Cl}-\text{Cu}-\text{N}$ (пиразол) не одинаковы.

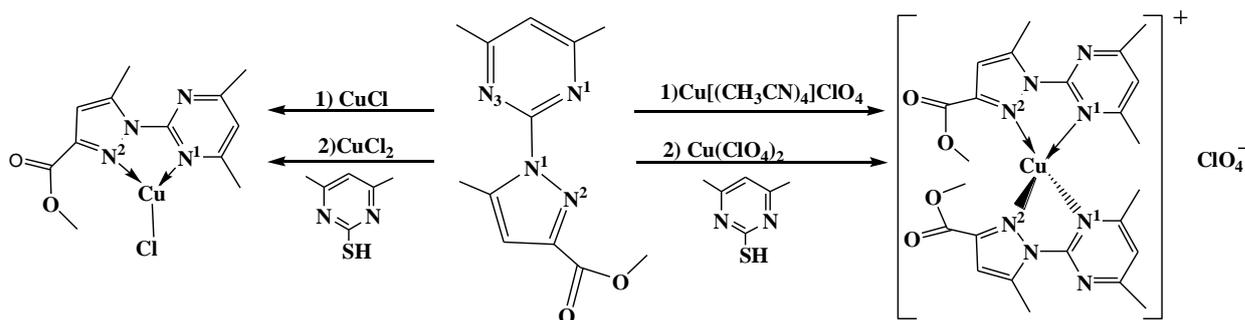


Рис. 66. Синтез комплексов с $\text{L}^{(y)}$

Комплекс $[\text{Cu}(\text{L}^{(y)})_2](\text{ClO}_4)$ можно синтезировать также двумя способами, аналогичными способом получения $[\text{CuL}^{(y)}\text{Cl}]$ (рис. 66). Первый способ – реакция $\text{L}^{(y)}$ и $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4$; второй – реакция $\text{L}^{(y)}$ с $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в присутствии восстановителя – 2-меркапто-4,6-диметилпиримидина. Хотя при синтезе выбиралось соотношение $\text{Cu}:\text{L}^{(y)} = 1:1$, при этом был выделен комплекс со стехиометрией 1:2 – $[\text{Cu}(\text{L}^{(y)})_2](\text{ClO}_4)$. По данным РСА для комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^{(y)})_2](\text{ClO}_4)$ атом меди(I) находится в искажённо-

тетраэдрическом окружении, к нему координированы две молекулы $L^{(v)}$ бидентатно-циклическим способом. В хелатном цикле связь N^2-Cu длиннее, чем связь N^1-Cu , что обусловлено объёмным заместителем в положении 2 пиразольного цикла. На основании данных по измерению электропроводности комплекс является ионным [136].

Комплекс с лигандом $COO-L^{(v)}$

В работе [137] сообщается о синтезе и структуре комплекса $[Cu(COO-L^{(v)})_2(H_2O)] \cdot H_2O \cdot NEt_3$. Кристаллы этого комплекса были получены медленной кристаллизацией метанольного раствора, содержащего $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $COO-L^{(v)}$ (мольное соотношение $Cu:COO-L^{(v)} = 1:2$) и NEt_3 . По данным РСА комплекс имеет молекулярное одноядерное строение (рис.67), к атому меди координированы две молекулы $COO-L^{(v)}$ и молекула H_2O , координационный узел атома меди – искажённая тригональная бипирамида (N_4O) [137].

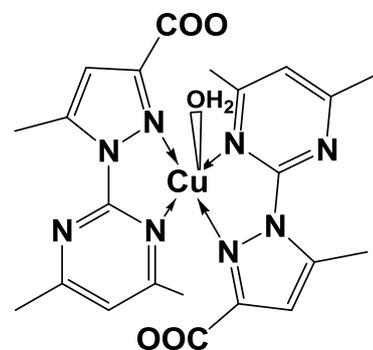


Рис. 67. Строение комплекса $Cu(II)$ с $COO-L^{(v)}$

Комплексы с лигандами $Me-L^{(z)}$ и $NH_2-L^{(z)}$

Из метанольных растворов L^n ($L^n = Me-L^{(z)}$ и $NH_2-L^{(z)}$) и $VO(acac)_2$ (мольное соотношение $V:L^n = 1:1$, рис. 68) медленной кристаллизацией в течение нескольких дней были выделены монокристаллы комплексов $[(VO_2)NH_2-L^{(z)}]$, $[V_2O_4(Me-L^{(z)})_2]$ [138]. По данным РСА комплексы являются соединениями, имеющими молекулярное строение. В обоих случаях лиганды координируются тридентатно-циклическим способом с образованием двух металлоциклов. В одноядерном комплексе $[(VO_2)L^{(z)}]$ координационный узел – искажённая квадратная пирамида, в двухъядерном комплексе – искажённый октаэдр, атомы V соединены двумя мостиковыми атомами O . Ни в одном из комплексов пиразолилпиримидиновый фрагмент не участвует в координации [138].

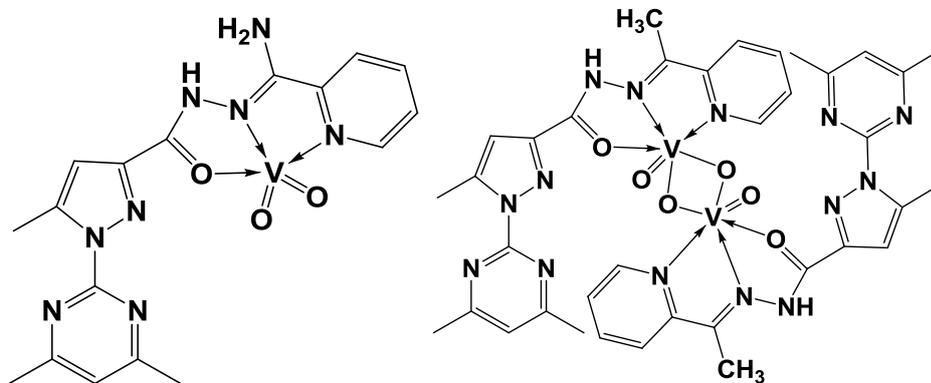


Рис. 68. Синтез комплексов ванадия с $Me-L^{(z)}$ и $NH_2-L^{(z)}$

Были синтезированы и охарактеризованы различными методами комплексы $[M(COO-L^{(v)})_2]$ ($M = Co, Ni, Cu$). К атому металла координируются 2 молекулы $COO-L^{(v)}$ тридентно-циклическим способом атомами N^2 пиразольного и N^1 пиримидинового

циклов и атом кислорода карбоксильной группы, геометрия координационного узла – искажённый октаэдр (MN_4O_2). Это согласуется с данными магнитных измерений и электронной спектроскопии [139].

Комплексы с лигандом $HL^{(w)}$

Были синтезированы комплексы $Zn(II)$ и $Cd(II)$ с $HL^{(w)}$: $Zn(L^{(w)})_2 \cdot 0.5H_2O$, $Zn(L^{(w)})_2 \cdot 2MeOH$, $Cd(L^{(w)})_2 \cdot 1.5H_2O$ [81]. Эти комплексы были получены по реакции $HL^{(w)}$ и $M(OAc)_2$ ($M = Zn, Cd$) в метанольных растворах. Кристаллизация комплекса цинка(II) из метанольного раствора приводит к получению кристаллов комплекса $Zn(L^{(w)})_2 \cdot 2MeOH$. По данным РСА последний комплекс имеет молекулярное строение, к атому цинка координированы два лиганда тридентано-циклическим способом (рис. 69), координационный полиэдр в комплексе – искажённый октаэдр ($4N+2O$). По данным ИК-спектроскопии другие комплексы имеют подобное строение. Соединение $L^{(w)}$ и все комплексы обладают яркой синей фотолуминесценцией, которая во всех случаях обусловлена внутрелигандными $\pi^* \rightarrow \pi$ переходами [81].

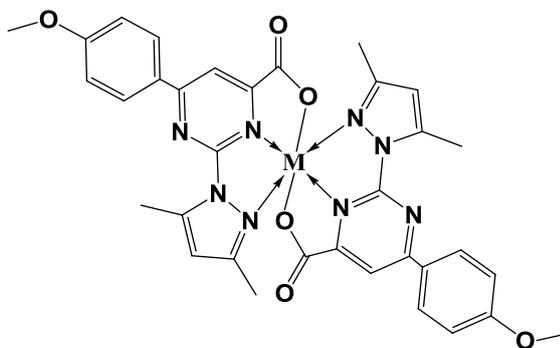


Рис. 69. Строение комплексов $Zn(II)$ и $Cd(II)$ с $HL^{(w)}$

Комплексы с лигандом $HL^{(a1)}$

В работе [140] изучалось строение и таутомерные формы комплексов $Co(HL^{(a1)})_nX_2$ ($X = Cl, Br, I$; $n = 1$ или 2). На основании данных электронных спектров поглощения и отражения было установлено тетраэдрическое окружение атомов кобальта в исследуемых комплексах. Из фотоэлектронных спектров и ИК-спектров было установлено, что в кристаллической фазе комплексы $Co(HL)_nX_2$ существуют в двух таутомерных формах: 1) к атому кобальта координируются атом кислорода и азота пиримидинового цикла, образуя при этом четырёхчленный хелатный цикл, 2) к атому кобальта координируется один атом азота пиримидинового цикла и один атом азота пиразольного цикла, образуя пятичленный хелатный цикл [140].

Комплексы с мепиризолем $L^{(mep)}$

В 1969 году Ошимой и сотрудниками было обнаружено, что мепиризол является самым сильнодействующими болеутоляющим и противовоспалительным соединением из всех изученных ими 2- и 4-(1H-пиразол-1-ил)пиримидинов [122,141]. Хорошо известно, что мепиризол обладает биологической активностью [122,141]. Использо-

мый в качестве лиганда, он может давать комплексы, тоже обладающие биологической активностью.

Были синтезированы комплексы перхлората, хлорида и сульфата Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с мепиризолом: $M(L^{(mep)})_3(ClO_4)_2$ ($M = Ni, Co$), $Zn(L^{(mep)})_2(ClO_4)_2 \cdot H_2O$, $M(L^{(mep)})Cl_2$ ($M = Co, Cu, Zn$) и $M(L^{(mep)})SO_4 \cdot xH_2O$ ($M = Co, Cu, Zn$). На основании косвенных методов (электронные спектры, магнитная восприимчивость, изучение электропроводности, ИК-спектроскопии) были сделаны выводы о строении координационных узлов: октаэдрическое координационное окружение металла наблюдается в перхлоратных комплексах и в $CoL^{(mep)}SO_4 \cdot xH_2O$, и тетраэдрическое – в комплексах Cu(II) и в $CoL^{(mep)}Cl_2$. На основании ИК-спектроскопии было определено, что ион ClO_4^- имеет симметрию T_d и, следовательно, комплексы $M(L^{(mep)})_3(ClO_4)_2$ ($M = Ni, Co$) – ионные, а в комплексе $Zn(L^{(mep)})_2(ClO_4)_2 \cdot H_2O$ перхлорат ион имеет симметрию C_{3v} и координирован к атому цинка монодентатно. ИК-спектры всех комплексов имеют две полосы в низкочастотной области, соответствующие валентным колебаниям M-N. Комплексы $M(L^{(mep)})_3(ClO_4)_2$ ($M = Ni, Co$), $Zn(L^{(mep)})_2(ClO_4)_2 \cdot H_2O$ получены из водных растворов перхлоратов металлов и $L^{(mep)}$ при мольном соотношении $M:L^{(mep)} = 1:4$. Комплексы сульфатов выделяли из метанольно-водных растворов сульфатов металлов и $L^{(mep)}$ ($M:L^{(mep)} = 1:2$). Комплекс $CoL^{(mep)}Cl_2$ был получен из смеси $L^{(mep)}$ и $CoCl_2$ в ацетонитриле при мольном соотношении $Co:L^{(mep)} = 1:1$. Комплексы $ML^{(mep)}Cl_2$ ($M = Cu, Zn$) были выделены из смеси $L^{(mep)}$ и соли M^{2+} в метанольно-водном растворе при мольном соотношении $L^{(mep)}:M = 3:5$ [142]. В работе [143] изучалось комплексообразование мепиризола с ионами Co(II), Ni(II) и Cu(II) в растворе.

Комплексы $[Cu(L^{(mep)})_2(H_2O)](ClO_4)_2$ и $[CuL^{(mep)}(\mu-OH)](ClO_4)$ были выделены из водных растворов $L^{(mep)}$ и перхлората меди(II) при pH = 3 и pH = 5 соответственно. В обеих реакциях соотношение $M:L^{(mep)}$ выбиралось равное 4:1. Комплекс $[Cu(L^{(mep)})_2](ClO_4)_2$ был выделен смеси $L^{(mep)}$ и перхлората меди в этаноле при соотношении $M:L^{(mep)} = 1:3$ (pH = 3). Соединения были охарактеризованы данными элементного анализа и магнетохимии, ЭПР, ИК-спектроскопией. Исходя из косвенных данных сделать вывод, что комплекс $[Cu(L^{(mep)})_2](ClO_4)_2$ имеет тетраэдрическую геометрию координационного узла, координационный узел комплекса $[Cu(L^{(mep)})_2(H_2O)](ClO_4)_2$ – тригональная бипирамида [144].

Были выделены одноядерные комплексы состава $Cu(L^{(mep)})_2(PF_6)_2$ и $M(L^{(mep)})_3(PF_6)_2$ ($M = Cu, Ni, Co$), двухъядерные $[Cu_2(L^{(mep)})_2(C_2O_4)](NO_3)_2 \cdot H_2O$ и $[Cu_2(L^{(mep)})_2(C_2O_4)](ClO_4)_2$, и, по-видимому, полимерные $Ni(L^{(mep)})(C_2O_4) \cdot H_2O$ и $CoL^{(mep)}(C_2O_4)$. Для комплексов определялся элементный состав, измерялась электропроводность, снимали электронные и ИК-спектры, спектры диффузного отражения. В комплексах $M(L^{(mep)})_3(PF_6)_2$ координационное окружение атома металла – октаэдрическое, а ион PF_6^- не координирован. По данным РФА комплекс $Cu(L^{(mep)})_2(PF_6)_2$ изоструктурен

комплексу $\text{Cu}(\text{L}^{(\text{mep})})_2(\text{ClO}_4)_2$. Их электронные спектры совпадают. По-видимому, здесь координационное окружение Cu – сплюснутый тетраэдр. Комплекс $\text{Cu}(\text{L}^{(\text{mep})})_3(\text{PF}_6)_2$ имеет координационный узел – искажённый октаэдр. В комплексах $[\text{Cu}_2(\text{L}^{(\text{mep})})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{L}^{(\text{mep})})(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{L}^{(\text{mep})})(\text{C}_2\text{O}_4)$, судя по данным ИК-спектроскопии, оксалат-ион координируется бидентатно и является мостиковым лигандом. В соединениях $[\text{Cu}_2(\text{L}^{(\text{mep})})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cu}_2(\text{L}^{(\text{mep})})_2(\text{C}_2\text{O}_2)](\text{ClO}_4)_2$ анионы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и NO_3^- координированы монодентатно. В комплексах, содержащих оксалат-ион, найдено антиферромагнитное взаимодействие между атомами меди. Комплексы $\text{Cu}(\text{L}^{(\text{mep})})_2(\text{PF}_6)_2$, $\text{M}(\text{L}^{(\text{mep})})_3(\text{PF}_6)_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$) и $\text{Cu}(\text{L}^{(\text{mep})})_3(\text{PF}_6)_2$ были выделены из водно-этанольной смеси $\text{L}^{(\text{mep})}$, соли M^{2+} и KPF_6 . Комплексы $\text{Co}(\text{L}^{(\text{mep})})(\text{C}_2\text{O}_4)$ и $\text{Ni}(\text{L}^{(\text{mep})})(\text{C}_2\text{O}_4)$ выделяли из этанольно-водных смесей $\text{L}^{(\text{mep})}$, оксалата натрия и перхлората соответствующего металла. Из смесей с другим соотношением реагентов был выделен комплекс состава $[\text{Cu}_2(\text{L}^{(\text{mep})})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{ClO}_4)_2$ [145].

Комплекс оксалата меди(II) $[\text{Cu}(\text{L}^{(\text{mep})})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ с мепиризолом был выделен из водно-этанольного раствора нитрата меди(II), оксалата калия и $\text{L}^{(\text{mep})}$ в стехиометрическом соотношении (1:1:1) (рис. 70). Голубые кристаллы комплекса, полученные из смеси воды и этанола, были охарактеризованы методом РСА. Координационный узел сильно искажён. Координационный полиэдр является промежуточным между квадратной пирамидой и тригональной бипирамидой. К атому меди координированы бидентатно-циклическим способом молекула $\text{L}^{(\text{mep})}$ и анион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, монодентатно – молекула воды. В электронном спектре в видимой области наблюдается одна широкая полоса, соответствующая пятикоординированной меди. Эффективный магнитный момент для этого комплекса равен 1.84 М.Б., что характерно для иона Cu^{2+} (электронная конфигурация d^9) [116].

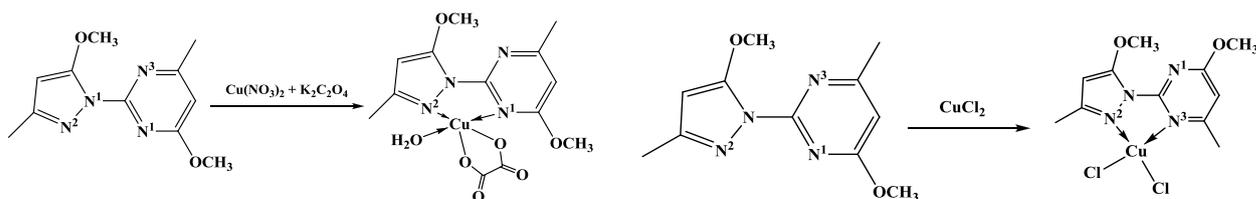


Рис. 70. Синтез комплексов Cu(II) с мепиризолом

Кристаллы комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^{(\text{mep})})\text{Cl}_2]$ были получены из смеси $\text{L}^{(\text{mep})}$ и CuCl_2 ($\text{L}^{(\text{mep})}:\text{Cu} = 1:1$) в этаноле (рис. 70). По данным РСА атом меди(II) находится в искажённо-тетраэдрическом окружении (CuN_2Cl_2), к нему координирована одна молекула мепиризола бидентатно-циклическим способом (метокси-группы находятся в *цис*-положении) и два хлорид-иона [120].

Комплекс $[\text{Cu}_2(\text{L}^{(\text{mep})})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot (\text{L}^{(\text{mep})}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ был получен из водно-этанольного раствора KPF_6 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{L}^{(\text{mep})}$ в соотношении 3:2:1:3 (рис. 71) [120]. Комплекс имеет ионное centrosymmetric строение, во внешней сфере находятся ионы PF_6^- , молекулы свободного лиганда и кристаллизационная вода.

Комплексный катион двухъядерный, атомы меди соединены мостиковым оксалат-ионом, координационный узел – искажённая четырёхугольная пирамида (CuN_2O_3).

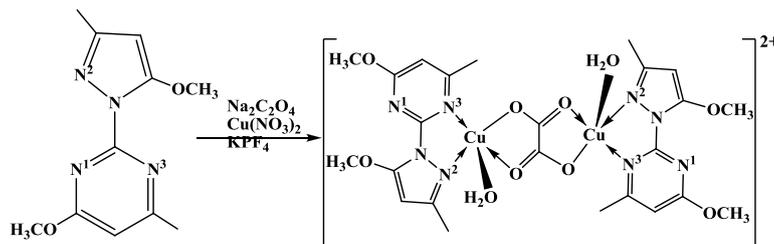


Рис. 71. Синтез комплексов Cu(II) с мепиризолом

По описанной выше реакции получения комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^{(\text{mep})})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot (\text{L}^{(\text{mep})}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, но без добавления KPF_6 , получался ионный комплекс $[\text{Cu}_2(\text{L}^{(\text{mep})})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Cu}_2(\text{L}^{(\text{mep})})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_3)_2]$ [120].

По данным РСА комплекс построен из двух разных независимых комплексных частей: $[\text{Cu}_2(\text{L}^{(\text{mep})})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ и $[\text{Cu}_2(\text{L}^{(\text{mep})})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_3)_2]$. Каждый атомов меди находится в разном координационном окружении (рис. 72). Во фрагменте $[\text{Cu}_2(\text{L}^{(\text{mep})})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ один атом меди имеет КЧ 5 (искаженная четырёхугольная пирамида 4+1), к нему координированы молекула $\text{L}^{(\text{mep})}$, нитрат-ион и мостиковый оксалат-ион; второй атом меди имеет КЧ 6 (искажённый октаэдр 4+2): к нему координированы молекулы $\text{L}^{(\text{mep})}$ и H_2O , нитрат- и оксалат-ионы. Во фрагменте $[\text{Cu}_2(\text{L}^{(\text{mep})})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_3)_2]$ оба атома меди находятся в искажённо-октаэдрическом окружении (CuN_2O_4), к каждому атому меди координированы бидентатно-циклическим способом молекула $\text{L}^{(\text{mep})}$, мостиковый оксалат-ион и нитрат-ион двумя атомами кислорода [120].

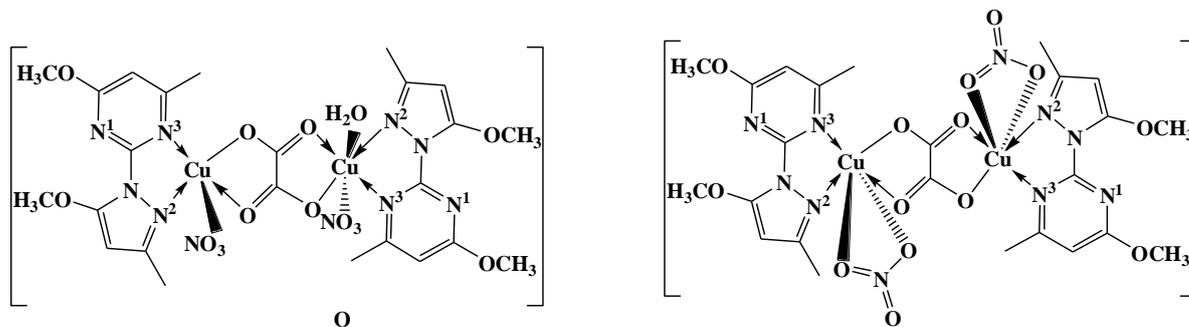


Рис. 72. Структура комплексов Cu(II) с мепиризолом

Были синтезированы комплексы $\text{Cu}_2(\text{L}^{(\text{mep})})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{Cu}_2(\text{L}^{(\text{mep})})_2(\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_2^{2-}$ – кислотный остаток амида щавелевой кислоты). Последний комплекс был получен из водного раствора LiOH , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_4$ и $\text{L}^{(\text{mep})}$ в соотношении 2:2:1:2. По данным ряда спектроскопических методов (УФ, ИК, ЭПР) комплекс имеет двухъядерное строение, ион $\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_2^{2-}$ является мостиковым лигандом и соединяет между собой два атома меди. Для комплексов были проведены магнитные измерения в диапазоне температур 5-360 К. Во всех четырёх комплексах найдено сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие [120].

Монокристаллы комплекса $[\text{CuL}^{(\text{mep})}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{O}_4)]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ были выделены из водно-этанольной смеси $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{L}^{(\text{mep})}$ и $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$ в соотношении 2:2:1 (рис. 73). По данным РСА комплекс является одномерным координационным полимером, фрагменты $\text{CuL}^{(\text{mep})}\text{H}_2\text{O}$ связаны между собой мостиковыми $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ -ионами в цепочки. К атому меди координирована одна молекула $\text{L}^{(\text{mep})}$ бидентатно-циклическим способом, молекула воды и два атома О от двух ионов $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$, геометрия координационного – узла искажённая треугольная бипирамида. Магнитный момент комплекса постоянный (1.89 М.Б.) в диапазоне температур от 4.2 до 290 К [146].

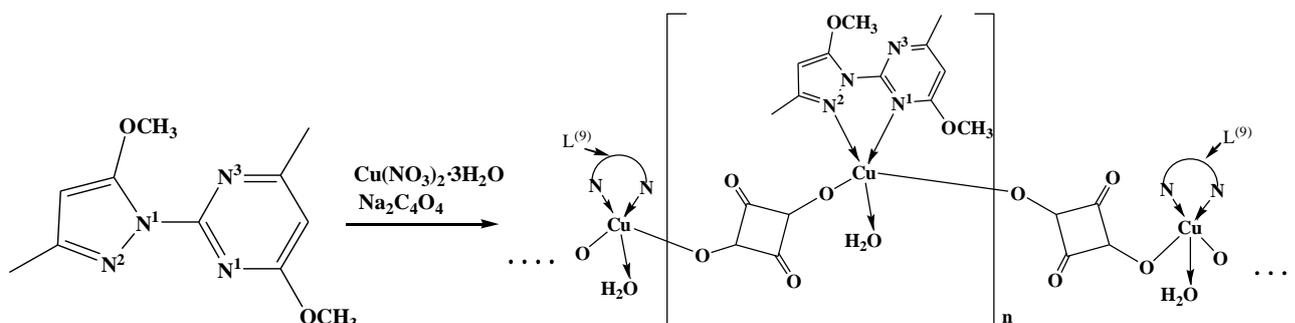


Рис. 73. Синтез комплекса $[\text{CuL}^{(\text{mep})}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{O}_4)]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$

Комплекс $[(\text{L}^{(\text{mep})})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{L}^{(\text{mep})})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ был выделен из водного раствора разбавленной азотной кислоты, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, оксалата натрия и мепиризола при стоянии (рис. 74).

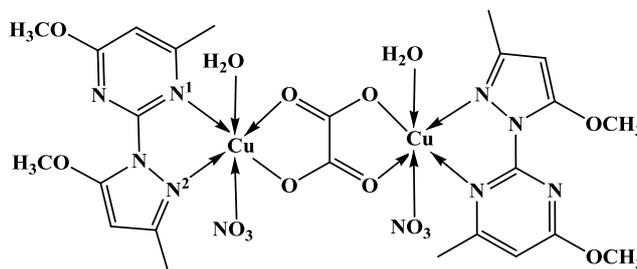


Рис.74. Структура комплекса $[(\text{L}^{(\text{mep})})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{L}^{(\text{mep})})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Молекулы комплекса $[(\text{L}^{(\text{mep})})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{L}^{(\text{mep})})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеют двухъядерное строение (рис. 74), каждый из атомов меди находится в октаэдрическом окружении. К атому металла в экваториальной плоскости координированы два атома азота (атом N^1 пиримидина и атом N^2 пиразола) мепиризола и два атома кислорода мостикового оксалат-иона, в аксиальных позициях находятся нитрат-ион и молекула воды. Оба фрагмента являются зеркальными изомерами. При комнатной температуре магнитный момент комплекса ниже значения характерного для невзаимодействующих ионов Cu^{2+} . Это говорит присутствии антиферромагнитных обменных взаимодействий [147].

Комплекс $\text{Cu}(\text{L}^{(\text{mep})})_3(\text{PF}_6)_2$ был получен по реакции $\text{L}^{(\text{mep})}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и KPF_6 в этанольно-водном растворе (соотношение $\text{M}:\text{L}^{(\text{mep})}:\text{PF}_4 = 2:6:1$) (рис. 75).

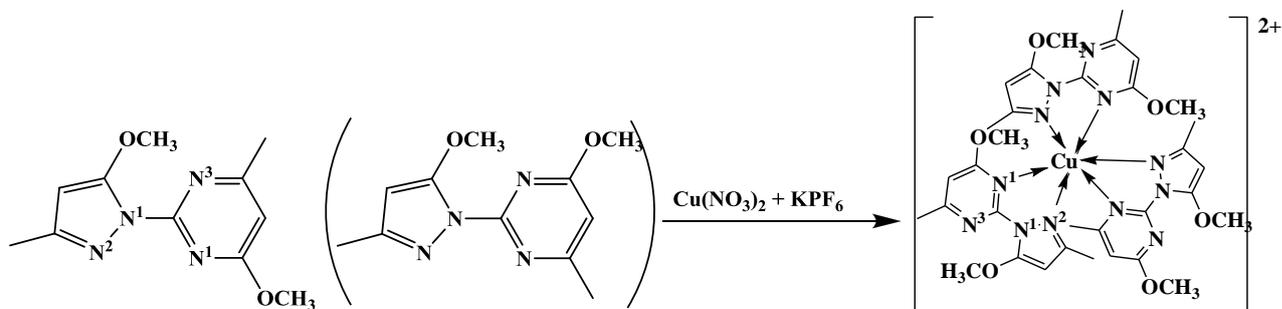


Рис. 75. Синтез комплекса $\text{Cu}(\text{L}^{(\text{mep})})_3(\text{PF}_6)_2$

По данным РСА комплекс имеет ионное строение. Координационный узел в комплексном катионе $[\text{Cu}(\text{L}^{(\text{mep})})_3]^{2+}$ – искаженный октаэдр (CuN_6), к центральному атому координированы бидентатно-циклическим способом три молекулы $\text{L}^{(\text{mep})}$, причём одна молекула лиганда из трех координированных разупорядочена, что связано с возможными разными ориентациями пиразольного и пиримидинового циклов относительно друг друга [121].

Комплекс $[\text{Mn}(\text{L}^{(\text{mep})})_2(\text{NCS})_2]$ был получен в две стадии [118]. На первой стадии был приготовлен водно-этанольный раствор $\text{L}^{(\text{mep})}$ и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в стехиометрическом соотношении $\text{M}:\text{L}^{(\text{mep})} = 1:2$ (рис. 76). На второй стадии в полученный раствор добавляли KNCS , растворитель отгоняли, кристаллический осадок выпадал через несколько дней.

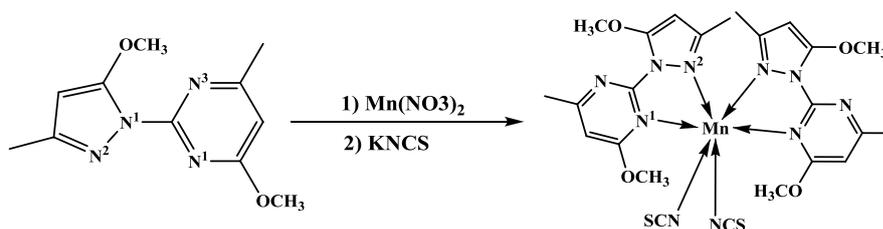


Рис. 76. Синтез комплекса $\text{Mn}(\text{II})$ с мепиризолем

Структура комплекса была установлена методом РСА. Комплекс имеет молекулярное строение и состоит из молекул $[\text{Mn}(\text{L}^{(\text{mep})})_2(\text{NCS})_2]$. Координационный узел – искажённый октаэдр (MnN_6). Изотиоцианат-ионы находятся в *цис*-положении [118].

Комплекс $[\text{Cu}(\text{L}^{(\text{mep})})_2\text{Cl}](\text{BF}_4)$ был получен по реакции $\text{L}^{(\text{mep})}$, CuCl_2 и NaBF_4 в водно-этанольном растворе (мольное соотношение $\text{Cu}:\text{L}^{(\text{mep})} = 1:1$). Кристаллы этого комплекса полученные из маточного раствора, по данным РСА являются ионным соединением. Комплексный катион $[\text{Cu}(\text{L}^{(\text{mep})})_2\text{Cl}]^+$ содержит пятикоординированный атом Cu с окружением, промежуточным между тригональной бипирамидой и квадратной пирамидой [148].

Комплекс $[\text{Pd}(\text{L}^{(\text{mep})})\text{Cl}_2]$ был получен по реакции $\text{L}^{(\text{mep})}$ и комплекса $[\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$ при нагревании в CHCl_3 (рис. 77). Комплекс $[\text{Pt}(\text{L}^{(\text{mep})})\text{Cl}_2]$ был выделен из водно-ацетонового раствора $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ и мепиризола, реакция идёт длительное время при интенсивном нагревании [149].

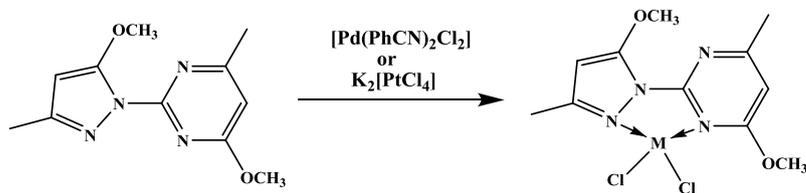


Рис. 77. Синтез комплекса Pt(II) и Pd(II) с мепиризолом

Монокристаллы $[\text{Pd}(\text{L}^{(\text{mep})})\text{Cl}_2]$ были получены путём медленного охлаждения ацетонитрильного раствора комплекса. По данным РСА комплекс имеет молекулярное одноядерное строение, к атому палладия бидентатно-циклическим способом координирована молекула $\text{L}^{(\text{mep})}$ (N^1 пиридинового и N^4 пиразольного циклов). Координационный узел комплекса Pd(II) имеет искажённое плоскоквадратное строение. По данным РФА комплексы Pd(II) и Pt(II) изоструктурны. Полученные комплексы платины и палладия для всех тестируемых клеток являются менее токсичными, чем цисплатин в тех же условиях. Комплекс платины не связывается с ДНК и не модифицирует её структуру [149].

Комплексы $[\text{SnR}_2\text{X}_2(\text{L}^{(\text{mep})})]$ (R и $\text{X} = \text{Et}$ и Cl , Et и Br , Bu и Cl , Bu и Br , Ph и Cl соответственно) были получены из растворов SnR_2X_2 и $\text{L}^{(\text{mep})}$ в CH_2Cl_2 ($\text{Sn}:\text{L}^{(\text{mep})} = 1:1$) при кипячении (рис. 78).

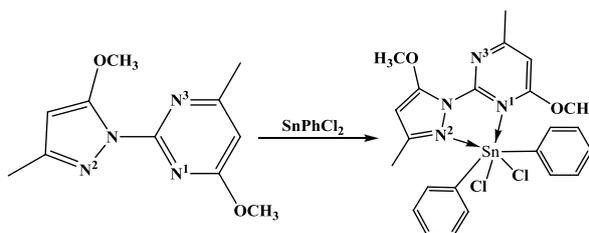


Рис.78. Синтез комплексаSn с мепиризолом.

Для комплекса $[\text{SnPh}_2\text{Cl}_2(\text{L}^{(\text{mep})})]$ путём медленной кристаллизации из CH_2Cl_2 были получены монокристаллы. По данным РСА комплекс имеет искажённо-октаэдрическое строение координационного узла ($\text{MN}_2\text{C}_2\text{Cl}_2$). К атому олова координирована одна молекула $\text{L}^{(\text{mep})}$ бидентатно-циклическим способом, два хлорид-иона в *цис*-положении и два фенильных кольца в *транс*-положении. По данным мёссбауэровской и колебательной спектроскопии строение остальных комплексов аналогично описанному комплексу $[\text{SnPh}_2\text{Cl}_2(\text{L}^{(\text{mep})})]$.

Изучаемые комплексы обладают цитостатической активностью. Комплексы $[\text{SnEt}_2\text{Cl}_2(\text{L}^{(\text{mep})})]$ и $[\text{SnEt}_2\text{Br}_2(\text{L}^{(\text{mep})})]$ по своей цитостатической активности по отношению к человеческим раковым клеткам на порядок более активны, чем цисплатин [150].

В работе [151] был опубликован синтез комплексов олова с мепиризолом $[\text{SnX}_4(\text{L}^{(\text{mep})})]$ и $[\text{SnMe}_2\text{X}_2(\text{L}^{(\text{mep})})]$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br). Комплексы были охарактеризованы данными мёссбауэровской, ИК- и ЯМР-спектроскопии. По данным РСА комплексы $[\text{SnMe}_2\text{X}_2(\text{L}^{(\text{mep})})]$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br) изоструктурны. К атому олова координирована молекула мепиризола бидентатно-циклическим способом атомами N^2 -пиразольного и N^1 -

пиримидинового циклов. Два хлорид-иона и две метильные группы дополняют координационный узел до октаэдра [151].

Комплекс $[\{Cu(L^{(mep)})Br\}_2(\mu-OH)(\mu-pz)]$ (pz = пиразолат-ион) был получен из этанольного раствора пиразолата калия, бромида меди(II) и $L^{(mep)}$ ($Kpz:Cu:L^{(mep)} = 1:2:1$). При медленном выпаривании маточного раствора были получены монокристаллы. По данным РСА комплекс имеет молекулярное двухъядерное строение с коротким расстоянием Cu-Cu. Координационные узлы меди имеют геометрию, промежуточную между тригональной бипирамидой и квадратной пирамидой. К каждому атому меди координированы по одной молекуле $L^{(mep)}$ бидентатно-циклическим способом, бромид-ион, и мостиковые гидроксид-ион и pz -ион (CuN_3BrO). Комплекс, описанный в работе [152], имеет состав $[\{Cu(L^{(mep)})\}_2(\mu-OH)_2](ClO_4)_2$ (рис. 79).

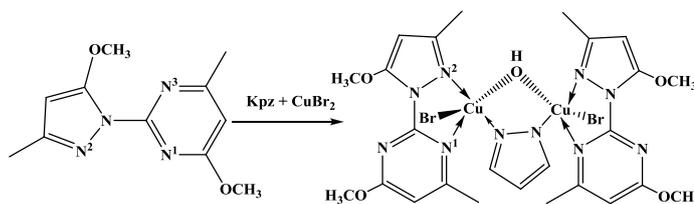


Рис. 79. Синтез комплекса $[\{Cu(L^{(mep)})\}_2(\mu-OH)_2](ClO_4)_2$

В комплексе $[\{Cu(L^{(mep)})Br\}_2(\mu-OH)(\mu-pz)]$ найдено сильное антиферромагнитное взаимодействие между атомами меди, возникающее из-за наличия мостиковых OH- и пиразолат-ионов [152].

1.2.6. Комплексы с 5-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами

При реакции комплекса палладия(II) $[Pd(bipy)](NO_3)_2$ с L^n ($Pd:L^n = 3:1$) ($L^n = L^{(a2)}$ и $Et-L^{(a2)}$) в ДМСО были выделены одноядерные комплексы $[PdL^n(bipy)](NO_3)_2$ (рис. 80). Особенностью комплексного катиона является образование макроцикла при координации L^n к атому Pd. Лиганд L^n координируется к атому металла двумя атомами азота пиримидиновых циклов. Бипиридил, координированный бидентатно-циклическим способом, дополняет координационный узел до тетраэдра. Различными методами была показана лабильность связи Pd-N в растворе, атом палладия в растворе координирован то к атому N^1 , то к атому N^3 пиримидинового цикла [153].

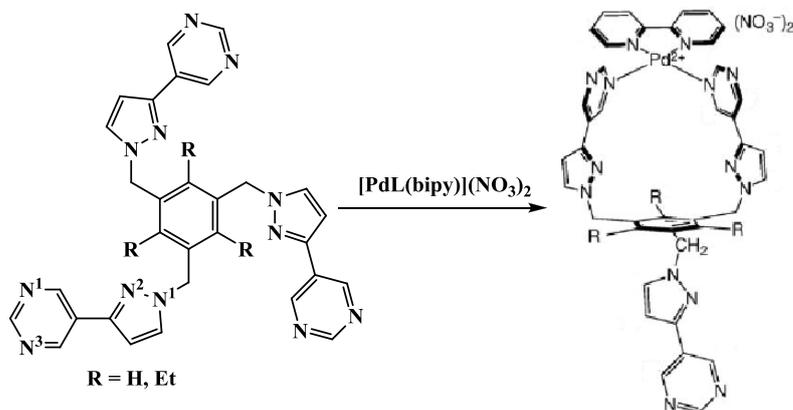


Рис. 80. Синтез комплекса палладия(II) с $L^{(a2)}$ и $Et-L^{(a2)}$

1.2.7. Заключение к части «Комплексы с пиразолилпиримидинами»

Среди комплексов с пиразолилпиримидиновыми лигандами можно выделить два наиболее интенсивно исследуемых класса соединений – это комплексы с 2-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами и комплексы с 4,6-бис(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами. В первой группе соединений лиганды – 2-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидины – координируются к атомам металлов бидентано-циклическим способом атомами N² пиразольного цикла и атомами N¹ или N³ пиримидинового цикла. Во втором классе комплексных соединений молекула лиганда имеет два координационных места, и способна координировать к себе как один, так и два иона металла. Комплексные соединения с производными 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина, 5-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина и 2,4-бис(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина в литературе представлены очень небольшим количеством примеров.

Анализ литературных данных показывает, что комплексы переходных металлов с пиразолилпиримидинами обладают различными интересными свойствами – 1) каталитической активностью, 2) биологической активностью, 3) магнитной активностью.

Известны комплексы с пиразолилпиримидинами, которые проявляют активность в реакциях полимеризации [97,103,115,117]. Например, каталитическая активность комплексов меди(II) с производными 2-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина, 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина и 4,6-бис(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина в присутствии сокатализатора MAO в реакции полимеризации этилена в несколько раз превосходит эту характеристику для α-дииминового комплекса хлорида меди [97,103,115]. Комплексы Pd(II) проявляют заметную каталитическую активность в реакции полимеризации *трет*-бутилстирола [117].

Известно, что комплексы платины, палладия и родия зачастую проявляют противораковую активность [129,130]. Проблема их использования заключается в высокой токсичности этих соединений – губительности для здоровых клеток организма. Решением этой проблемы может быть окружение ионов этих металлов азотсодержащими лигандами, близкими по строению с природными гетероциклами. Одним из таких классов могут быть пиразолилпиримидины, которые содержат встречающиеся в живых объектах азотсодержащие гетероциклы, в частности, пиримидин. Для решения этой задачи были синтезированы комплексы Pt, Pd и с мепиризолем. Проведённые исследования показали, что данные комплексы обладают противораковой активностью и менее токсичны, чем цисплатин [149,150,151].

Комплексы меди(II) с пиразолилпиримидинами, имеющие двухъядерное строение, обладают антиферромагнитными обменными взаимодействиями между парамагнитными центрами – ионами Cu²⁺ [110,147,120,152].

Комплексы Fe(II) с производными 2,6-бис(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина обладают спиновым переходом [112]. Комплексы ряда редкоземельных элементов с производ-

ным 2,4-бис(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина демонстрируют долгоживущую люминесценцию с высоким квантовым выходом [111].

К настоящему моменту комплексы с 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами являются одной из наименее изученных групп комплексов с пиразолилпиримидинами, люминесцентные свойства комплексов Cu(I) и Zn(II) на основе этих лигандов в литературе не описаны.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные вещества

В работе использовали $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч), CuBr_2 (ч), ZnCl_2 (чда) и $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (чда). PPh_3 перекристаллизовывали из EtOH перед использованием. CuCl получали по методике [154], CuI – по методике, близкой к описанной в руководстве [155] (реакция CuSO_4 с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и KI в водном растворе). ZnBr_2 и ZnI_2 синтезировали по методикам, близким к описанным [155]. CuSCN получали по методике, схожей с синтезом иодида меди(I), по реакции CuSO_4 с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и KSCN в водном растворе. CuBr (без выделения из раствора) получали восстановлением CuBr_2 избытком металлической меди при нагревании в ацетонитриле. Металлическую медь (порошок) получали путём восстановления Cu_2O водородом при нагревании. В качестве растворителей применяли EtOH (ректификат), CHCl_3 (хч), MeCN (чда), CH_2Cl_2 (хч), Me_2CO (осч). Для синтезов, проводимых в инертной атмосфере, использовали обескислороженные растворители. При синтезе комплексов **5a**, **5b**, **7**, **8**, **11a**, **11b**, **12**, **13**, **22**, **23**, **26-29**, **32-34** все манипуляции проводили в атмосфере аргона. Методики синтеза 4-(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-(пиперидин-1-ил)пиримидина (L^1), 4-(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-морфолинопиримидина (L^2), 4-(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-феноксипиримидина (L^3), 2-(6-(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)пиримидин-4-ил)фенола (HL^4) и 2-(6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)пиримидин-4-ил)фенола (HL^5) разработаны с.н.с. В.П. Кривопаловым, н.с. Е.Б. Николаенковой и с.н.с. Г.Г. Москаленко (НИОХ СО РАН).

Для синтеза комплексных соединений использовались 3 основных метода.

Метод 1. Комплексы Cu(II) и Cu(I) были получены при взаимодействии соответствующей соли металла и лиганда в растворе. Для синтезов с использованием солей CuCl и CuBr использовали инертную атмосферу.

Метод 2. Смешанновалентные комплексы бромиды меди(I,II) были синтезированы по реакциям растворов CuBr_2 и соответствующего лиганда при нагревании, в ходе которых идёт частичное восстановление Cu(II) и Cu(I,II) .

Метод 3. Смешанновалентные комплексы хлорида меди(I,II), **6a**, **6b** и **29**, были получены взаимодействием CuCl и комплексов меди(II) $\text{Cu(L}^n)_2\text{Cl}_2$ ($n = 1, 2$) в ацетонитрильных растворах.

Кристаллографические данные соединений, охарактеризованных методом РСА, приведены в таблице 2.

Рентгеноструктурные данные комплексов и соединений L^1 , L^2 , L^3 , HL^4 и HL^5

соединение	пр.гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	R-фактор	
1	$[Cu(L^1)_2Cl]_2[Cu_2Cl_6]$	$P\bar{1}$	10.094(1), 14.316(2), 16.640(2)	83.973(3), 78.031(4), 83.536(5)	0.0588
3	$[Cu(L^1)_2Cl_2]$	$P\bar{1}$	10.2938(2), 10.7113(3), 11.4176(3)	88.803(1), 67.068(1), 66.924(1)	0.0292
4	$[Cu(L^1)_2Br_2]$	$P\bar{1}$	10.556(2), 10.802(3), 11.727(3)	89.624(6), 67.035(7), 66.699(6)	0.0649
5a	$[Cu_2(L^1)_2Br_3] \cdot EtOH$	$P2_1/n$	11.676(2), 15.884(2), 26.889(3)	98.111(4)	0.0598
5b	$[Cu_2(L^1)_2Br_3] \cdot CHCl_3$	$P2_1/n$	12.2138(5), 15.9577(5), 25.780(1)	96.145(1)	0.0378
6a	$[Cu_2(L^1)_2Cl_3] \cdot MeCN$	$P2_1/n$	11.7101(3), 15.8521(4), 26.2075(8)	100.671(1)	0.0352
6b	$[Cu_2(L^1)_2Cl_3] \cdot CHCl_3$	$P2_1/n$	12.1708(6), 15.8955(5), 25.4116(12)	96.628(1)	0.0416
8	$[Cu(L^1)Br]$	$P\bar{1}$	10.4176(7), 12.7336(8), 17.3356(10)	106.348(1), 90.07, 101.828(2)	0.1375
9	$[Cu_2(L^1)_2I_2]$	$P\bar{1}$	10.8761(9), 10.9030(9), 11.4524(7)	66.156(2), 69.384(2), 66.556(2)	0.0350
10	$[CuL^1(PPh_3)Cl]$	$P\bar{1}$	11.1677(4), 13.1184(7), 13.3150(7)	69.397(1), 79.404(1), 82.514(1)	0.0330
11	$[CuL^1(PPh_3)Br]$	$P\bar{1}$	11.2558(4), 13.1040(5), 13.3930(5)	69.840(1), 79.440(1), 82.646(1)	0.0341
12	$[CuL^1(PPh_3)I]$	$P2_1/c$	10.5244(3), 17.7367(7), 20.6698(9)	104.190(1)	0.0256
13	$[Cu(L^1)_2(BF_4)_2] \cdot 0.5H_2O$	$C2/c$	39.0462(12), 12.8815(4), 36.9840(11)	95.152(1)	0.0538
14a	$[Cu(L^1)_2(BF_4)_2] \cdot 2MeCN$	$P bcn$	16.0300(9), 20.4734(11), 14.7541(6)		0.0453
15	$[CuL^1SCN]_n$	$P2_1/c$	13.4134(5), 10.7419(3), 18.7977(5)	120.217(2)	0.0290
16	$[ZnL^1Cl_2]$	$P\bar{1}$	9.863(1), 15.810(1), 15.810(1)	100.22(3), 101.61(2), 106.13(2)	0.0565
17	$[ZnL^1Br_2]$	$P\bar{1}$	10.0772(3), 15.8706(5), 16.3769(6)	101.573(1), 102.273(1), 104.589(1)	0.0231
18	$[ZnL^1I_2]$	$P2_1$	9.7499(3), 10.9199(3), 12.6924(4)	112.109(1)	0.0170
20	$[Zn(L^1)_2Cl_2]$	$C2_1/c$	16.0854(6), 15.6026(8), 17.9943(9)	105.308(1)	0.0364
21a	$[Cd(L^1)_2Cl_2] \cdot 0.5Me_2CO \cdot 1.5H_2O$	$P2_1/n$	11.6994(5), 17.9487(7), 23.4173(11)	102.294(1)	0.0443
21b	$[Cd(L^1)_2Cl_2] \cdot 0.5CHCl_3 \cdot 0.5H_2O$	$P2_1/n$	11.9380(4), 17.5345(7), 24.2630(10)	99.551(2)	0.0542
22	$[CuL^2Cl]$	$P\bar{1}$	9.6501(5), 10.0168(5), 11.9596(7)	88.460(1), 72.219(1), 70.266(3)	0.0295
23	$[CuL^2Br]$	$P\bar{1}$	9.6422(3), 10.1031(3), 12.0047(4)	88.382(1), 71.425(1), 72.088(1)	0.0245
24	$[Cu_2(L^2)_2I_2]$	$P2_1/c$	10.6698(5), 8.5490(4), 23.1839(12)	94.376(1)	0.0182
25	$[CuL^2I]$	$P\bar{1}$	9.6699(4), 10.1505(4), 12.1198(5)	88.250(1), 70.302(1), 76.048(1)	0.0184
28	$[CuL^2(PPh_3)I]$	$P\bar{1}$	10.2810(18), 18.098(4), 19.668(4)	89.190(4), 83.170(7), 81.908(4)	0.0609
29	$[Cu(L^2)_2Cl][CuCl_2]$	$P\bar{1}$	9.1159(2), 13.6244(3), 18.4950(4)	74.008(1), 85.516(1), 89.225(1)	0.0451
30	$[Cu(L^2)_2Br]_2[Cu_2Br_4]$	$C 2/c$	20.0008(5), 18.3973(4), 24.6565(7)	95.092(1)	0.0314
31a	$[ZnL^2Cl_2]$	$P2_1/c$	10.0381(2), 11.4429(2), 20.4397(5)	102.223(1)	0.0229
31b	$[ZnL^2Cl_2]$	$P\bar{1}$	10.1653(3), 15.8790(5), 15.9132(5)	102.916(1), 103.122(1), 107.516(1)	0.0245
34	$[Cu_2(L^3)_2I_2]$	$P bca$	16.189(2), 11.977(2), 23.385(3)		0.0504
35	$[ZnL^3Cl_2]$	$P\bar{1}$	9.6415(4), 10.5778(4), 12.3062(6)	99.581(1), 96.489(1), 100.664(1)	0.0352
36	$[Cu_2L^3Br_3]_n$	$P2_1/n$	8.2845(2), 12.2544(3), 24.6190(7)	92.923(1)	0.0195
37	$[Zn(HL^4)Cl_2]$	$P\bar{1}$	11.9495(5), 12.6817(6), 16.5725(5)	85.315(1), 71.688(1), 69.423(1)	0.0420
38	$[Cu_2(HL^4)_2I_2]$	$P\bar{1}$	9.0801(2), 10.3313(2), 12.5177(3)	76.973(1), 78.981(1), 74.685(1)	0.0157
39a	$[Cu(HL^4)(PPh_3)I] \cdot MeCN$	$P2_1/n$	20.6624(7), 14.7235(6), 25.6817(9)	93.695(1)	0.0232
40	$[Cu_2(HL^5)_2I_2]$	$P2_1/n$	6.2623(3), 25.5974(17), 9.8956(7)	99.125(1)	0.0227
41	$[Cu(HL^5)(PPh_3)I]$	$P\bar{1}$	9.9032(2), 10.0811(2), 17.9332(3)	75.340(1), 85.953(1), 63.754(1)	0.0354
	L^1	$P2_1/n$	8.6360(3), 23.3341(8), 9.9594(3)	104.906(1)	0.0392
	L^2	$P2_1/c$	11.6372(11), 7.5691(6), 21.511(2)	94.403(3)	0.0360
	L^3	$P bca$	7.9801(7), 18.5685(19), 26.854(3)		0.0477
	HL^4	$P2_1/n$	11.0161(12), 16.950(2), 21.434(2)	103.419(4)	0.0615
	HL^5	$P2/c$	14.6664(11), 4.2431(3) c 21.2101(16)	100.665(2)	0.1051

2.2. Синтез комплексов с 4-(3,5-дифенил-1H-пиразол-1-ил)-6-(пиперидин-1-ил)пиримидином (L^1)

Синтез $[Cu(L^1)_2Cl]_2[Cu_2Cl_6]$ (1). К горячему раствору $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.50 ммоль, 85.0 мг) в 1.5 мл EtOH при перемешивании по каплям добавляли горячий раствор L^1 (0.50 ммоль, 191 мг) в 5 мл EtOH. Раствор приобретал тёмно-зелёный цвет, примерно через 2 мин выпадал буро-зелёный осадок. Раствор с осадком перемешивали в течение 1 ч. Осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством EtOH, высушивали

на воздухе. Выход 170 мг (66 %). Найдено, %: С 55.2, Н 4.6, N 13.2, Cu 12.4; вычислено для $C_{24}H_{23}N_5Cl_2Cu$, %: С 55.9, Н 4.5, N 13.6, Cu 12.3.

Зелёные монокристаллы соединения **1**, пригодные для проведения РСА, получали медленной кристаллизацией из маточного раствора.

Синтез $[Cu(L^1)_2Br]_2[Cu_2Br_6]$ (2). К раствору $CuBr_2$ (0.15 ммоль, 34.0 мг) в 2 мл EtOH при перемешивании по каплям прибавляли раствор L^1 (0.15 ммоль, 57.0 мг) в 6 мл EtOH. Раствор несколько светлел (раствор бромиды меди практически чёрный) и становился буро-коричневым, выпадал бурый осадок. Реакционную смесь перемешивали в течение получаса, избыток EtOH удаляли сжатым воздухом. Осадок отфильтровывали, промывали EtOH (4 мл), высушивали на воздухе. Выход 80 мг (88 %). Найдено, %: С 47.2, Н 4.1, N 11.5, Cu 10.3; вычислено для $C_{24}H_{23}N_5Br_2Cu$, %: С 47.7, Н 3.8, N 11.6, Cu 10.5.

Синтез $[Cu(L^1)_2Cl_2]$ (3). К горячему раствору $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.30 ммоль, 51.0 мг) в 2 мл EtOH при перемешивании по каплям добавляли горячий раствор L^1 (0.60 ммоль, 229 мг) в 5 мл EtOH. Сначала выпадал светло-зелёный осадок, который при добавлении всего количества L^1 растворялся, затем выпадал осадок салатного цвета. Раствор с осадком перемешивали в течение 1 ч. Осадок отфильтровывали, промывали небольшими порциями EtOH, высушивали на воздухе. Выход 210 мг (78 %). Найдено, %: С 63.8, Н 5.2, N 15.4, Cu 7.1; вычислено для $C_{48}H_{46}N_{10}Cl_2Cu$, %: С 64.2, Н 5.2, N 15.6, Cu 7.1.

Зелёные монокристаллы соединения **3**, пригодные для проведения РСА, получали медленной кристаллизацией из раствора этого комплекса в смеси MeCN/ CH_2Cl_2 (1:1).

Синтез $[Cu(L^1)_2Br_2]$ (4). К раствору L^1 (0.15 ммоль, 57.0 мг) в 4 мл EtOH при перемешивании добавляли раствор $CuBr_2$ (0.075 ммоль, 16.6 мг) в 2 мл EtOH. Раствор становился темно-зелёным, а на стенках стакана появлялся жёлтый осадок. Избыток EtOH отгоняли сжатым воздухом, через 30 мин раствор постепенно мутнел и становился жёлтым, выпадал жёлтый осадок. Осадок отфильтровывали, промывали EtOH, высушивали на воздухе. Выход 61 мг (82 %). Найдено, %: С 58.1, Н 4.6, N 13.8, Cu 6.5; вычислено для $C_{48}H_{46}N_{10}Br_2Cu$, %: С 58.5, Н 4.7, N 14.2, Cu 6.5.

Тёмно-жёлтые монокристаллы соединения **4**, пригодные для проведения РСА, получали медленной кристаллизацией из раствора этого комплекса в смеси EtOH/ $CHCl_3$ (1:1).

Синтез $[Cu_2(L^1)_2Br_3] \cdot EtOH$ (5a). К горячему раствору $CuBr_2$ (0.15 ммоль, 34.0 мг) в 2 мл EtOH добавляли при перемешивании и нагревании горячий раствор L^1 (0.15 ммоль, 57 мг) в 4 мл EtOH. Раствор приобретал тёмно-коричневую окраску. Через 10 минут выпадал осадок зелёно-коричневого цвета, раствор становился буро-зелёным. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч. Далее раствор упаривали, осадок становился тёмно-зелёным, раствор постепенно светлел. Осадок отфильтровывали,

промывали EtOH, высушивали в эксикаторе. Осадок выглядел несколько неоднородным. Выход 63 мг. Найдено, %: Cu 10.7, вычислено для $C_{50}H_{52}N_{10}Br_3Cu_2O$, %: Cu 10.8.

Тёмно-коричневые монокристаллы соединения $[Cu_2(L^1)_2Br_3] \cdot EtOH$, пригодные для проведения РСА, получали медленной кристаллизацией из маточного раствора.

Полученный неоднородный порошок перекристаллизовывали из $CHCl_3$ и выделяли кристаллы $[Cu_2(L^1)_2Br_3] \cdot CHCl_3$, состав которых определяли по данным РСА.

Синтез $[Cu_2(L^1)_2Br_3] \cdot CHCl_3$ (5b).

Метод 1. К коричневому раствору комплекса $[Cu(L^1)_2Br]_2[Cu_2Br_6]$ в 1 мл MeCN, прибавляли 1 мл $CHCl_3$. Раствор мгновенно менял цвет и становился коричневатокрасным. Раствор закрывали плёнкой Parafilm, через 4 дня выросли чёрно-коричневые крупные, хорошо огранённые кристаллы, состав которых определяли по данным РСА.

Метод 2. К раствору L^1 (0.15 ммоль, 57.0 мг) в 3 мл смеси MeCN: $CHCl_3$ (2:1) добавляли по каплям при перемешивании раствор $CuBr_2$ (0.15 ммоль, 34.0 мг) в 5 мл MeCN. Реакционная смесь становилась тёмно-жёлтой и далее продолжала темнеть до насыщенно-коричневой окраски. Осадок не выпадал. Раствор перемешивали в течение 1 ч при умеренном нагревании, после упаривали до начала появления на стенках светло-зелёных кристаллов и начала образования объёмного тёмно-зелёного осадка. Всё растворяли прибавлением 3 мл $CHCl_3$, полученный раствор закрывали плёнкой Parafilm и оставляли на кристаллизацию. Продукт получали в виде чёрно-коричневых сросшихся кристаллов, пригодных для проведения РСА. Кристаллы отфильтровывали, промывали MeCN, высушивали на воздухе. Выход 55 мг (61 %). Найдено, %: C 47.0, H 3.9, N 11.2; вычислено для $C_{49}H_{47}N_{10}Br_3Cl_3Cu_2$, %: C 47.1, H 3.8, N 11.2.

Синтез $[Cu_2(L^1)_2Cl_3] \cdot MeCN$ (6a). К раствору $[Cu(L^1)_2Cl_2]$ (0.036 ммоль, 32.6 мг) в смеси MeCN (2 мл) и $CHCl_3$ (2 мл) (раствор тёмно-зелёный) по каплям при перемешивании добавляли раствор $CuCl$ (0.054 ммоль, 5.4 мг) в 1 мл MeCN. Исходный раствор светлел и постепенно становился ярко-изумрудным. Раствор оставляли под плёнкой Parafilm, через несколько дней на дне появлялась муть, которую отфильтровывали. Прозрачный раствор оставляли под плёнкой Parafilm. Через неделю выпадали мелкие хорошо огранённые зелёные кристаллы, пригодные для проведения РСА. Кристаллы отфильтровывали, промывали MeCN, высушивали на воздухе. Выход 21.3 мг (56 %). Состав кристаллов устанавливали по данным РСА.

Синтез $[Cu_2(L^1)_2Cl_3] \cdot CHCl_3$ (6b). К раствору комплекса $[Cu(L^1)_2Cl_2]$ (0.038 ммоль, 33.8 мг) в смеси MeCN (2 мл) и $CHCl_3$ (3 мл) добавляли порошок $CuCl$ (0.038 ммоль, 3.7 мг). После полного растворения $CuCl$ (при этом получался раствор тёмно-зелёного цвета), раствор закрывали плёнкой Parafilm. Через неделю в растворе образовывалась муть, которую отфильтровывали. К полученному раствору добавляли порошок $CuCl$ (≈ 2 мг). Через неделю из раствора выпадали хорошо огранённые зелёные кристаллы, которые отфильтровывали, промывали MeCN, высушивали на воздухе. Выход

11.2 мг (30 %). Найдено, %: С 53.0, Н 4.4, N 12.8; вычислено для $C_{49}H_{47}N_{10}Cl_6Cu_2$, %: С 52.7, Н 4.2, N 12.6.

Синтез $[Cu(L^1)Cl]$ (7). К бесцветному раствору $CuCl$ (0.20 ммоль, 20.0 мг) добавляли порошок L^1 (0.20 ммоль, 76.0 мг). Раствор мгновенно желтел и выпадал жёлтый осадок. Реакционную смесь перемешивали в инертной атмосфере в течение 30 мин. Осадок отфильтровывали, промывали $MeCN$, высушивали на воздухе. Выход 84 мг (87 %). Найдено, %: С 59.5, Н 4.8, N 14.3, Cu 13.0; вычислено для $C_{24}H_{23}N_5ClCu$, %: С 60.0, Н 4.8, N 14.6, Cu 13.2.

В твёрдом состоянии комплекс устойчив на воздухе, маточный раствор на воздухе зеленеет, что свидетельствует об окислении меди(I) до меди(II). Жёлтые монокристаллы соединения **7** получали медленной кристаллизацией раствора $CuCl$ и L^1 (молярное соотношение 1:1) в смеси растворителей $MeCN/CHCl_3/EtOH$ в атмосфере аргона в течение нескольких дней.

Синтез $[Cu(L^1)Br]$ (8). К горячему раствору L^1 (0.20 ммоль, 76.0 мг) в 4 мл $MeCN$ добавляли при перемешивании бесцветный раствор $CuBr$ (0.20 ммоль, 29.0 мг) в 4 мл $MeCN$. В раствор добавляли металлическую медь для предотвращения окисления $Cu(I)$. Постепенно раствор становился оранжевым, выпадал светлый жёлтый осадок. Реакционную смесь перемешивали в течение 15 мин. Осадок отфильтровывали, высушивали на воздухе. Выход 83 мг (77 %). Найдено, %: С 54.9, Н 4.5, N 13.4, Cu 11.8; вычислено для $C_{24}H_{23}N_5BrCu$, %: С 54.9, Н 4.4, N 13.3, Cu 12.1.

Комплекс устойчив на воздухе, маточный раствор на воздухе зеленеет, что свидетельствует об окислении меди(I) до меди(II). При фильтровании маточного раствора в $EtOH$ полученный раствор сохраняет жёлтую окраску более продолжительное время. Жёлтые монокристаллы комплекса **8**, подходящие для проведения PCA, получали медленной диффузией растворов $CuBr$ и L^1 в $MeCN$ навстречу друг другу через слой $CHCl_3$ в U-образной трубке в атмосфере аргона.

Синтез $[Cu_2(L^1)_2I_2]$ (9). К раствору L^1 (0.17 ммоль, 66.0 мг) в 7 мл $MeCN$ добавляли при перемешивании и нагревании бесцветный раствор CuI (0.17 ммоль, 33.0 мг) в 15 мл $MeCN$. При добавлении небольшого количества CuI раствор становился оранжевым, при добавлении всего количества раствора CuI его окраска переходила в ярко-жёлтую и начинал выпадать жёлтый осадок. Раствор с осадком при перемешивании и небольшом нагревании упаривали до минимального объёма, осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством $MeCN$, высушивали на воздухе. Выход 86 мг (87 %). Найдено, %: С 50.2, Н 4.1, N 12.3; вычислено для $C_{24}H_{23}N_5CuI$, %: С 50.4, Н 4.1, N 12.2.

Жёлтые монокристаллы соединения **9**, подходящие для PCA, получали медленной кристаллизацией насыщенного раствора этого комплекса из $MeCN$.

Синтез $[CuL^1(PPh_3)Cl]$ (10). К раствору L^1 (0.10 ммоль, 38.0 мг) в 2 мл $MeCN$ при перемешивании и нагревании добавляли раствор $CuCl$ (0.10 ммоль, 9.9 мг) в

2 мл MeCN (раствор CuCl в MeCN предварительно перешивали с металлической медью около 5 мин). Реакционная смесь сразу приобретала жёлто-оранжевый цвет, через несколько минут начинал выпадать жёлтый осадок. К полученному раствору с осадком добавляли порошок PPh₃ (0.10 ммоль, 26.2 мг), в результате осадок растворялся, а раствор приобретал светлую жёлто-зелёную окраску. Примерно через 10 мин начинал выпадать светло-жёлтый осадок. Раствор с осадком упаривали до минимального объёма, осадок отфильтровывали, промывали MeCN, высушивали на воздухе. Выход 61 мг (75 %). Найдено, %: С 67.6, Н 5.1, N 9.5; вычислено для CuC₄₂H₃₈N₅PCl, %: С 67.9, Н 5.1, N 9.4.

Светло-жёлтые монокристаллы соединения **10**, подходящие для проведения РСА, получали медленной кристаллизацией из маточного раствора на следующий день.

Синтез [CuL¹(PPh₃)Br] (11). К раствору L¹ (0.10 ммоль, 38.1 мг) в 3 мл MeCN при перемешивании и нагревании добавляли раствор CuBr (0.10 ммоль, 14.3 мг) в 2 мл MeCN. Раствор сразу начинал приобретать оранжевую окраску, и через несколько минут начинал выпадать жёлтый осадок. К полученному раствору с осадком добавляли порошок PPh₃ (0.10 ммоль, 26.2 мг). Осадок мгновенно растворялся, а раствор становился светло-жёлто-зелёным. Примерно через 10 мин начинал выпадать светлый жёлто-зелёный осадок. Реакционную смесь упарили до 1 мл, осадок отфильтровывали, промывали MeCN, высушивали на воздухе. Выход 67 мг (85 %). Найдено, %: С 63.7, Н 5.3, N 8.9; вычислено для CuC₄₂H₃₈N₅PBr, %: С 64.0, Н 4.9, N 8.9.

Светло-жёлтые монокристаллы соединения **11**, подходящие для проведения РСА, получали медленной кристаллизацией из маточного раствора на следующий день.

Синтез [CuL¹(PPh₃)I] (12). К раствору L¹ (0.10 ммоль, 38.0 мг) в 2 мл MeCN при перемешивании и нагревании добавляли по каплям раствор CuI (0.10 ммоль, 19.0 мг) в 1 мл MeCN. Раствор мгновенно приобретал ярко-жёлтую окраску, а после добавления всего количества CuI начинал выпадать ярко-жёлтый осадок. Далее к реакционной смеси добавляли порошок PPh₃ (0.10 ммоль, 26.2 мг), который сразу растворялся. Окраска раствора менялась на светлую жёлто-зелёную. Жёлтый осадок полностью растворялся и вместо него начинал выпадать более светлый жёлто-зелёный осадок. Получившийся осадок перемешивали ещё около 1 ч, после этого избыток растворителя отдували аргоном до объёма примерно 1 мл. Осадок отфильтровывали, промывали MeCN, высушивали на воздухе. Выход 76 мг (91 %). Найдено, %: С 60.3, Н 5.2, N 8.3; вычислено для CuC₄₂H₃₈N₅PI, %: С 60.5, Н 4.6, N 8.4.

Светло-жёлтые монокристаллы комплекса **12** были получены медленной кристаллизацией раствора, содержащего комплекс **12** (0.012 ммоль, 10.0 мг) и PPh₃ (0.012 ммоль, 3.0 мг) в MeCN.

Синтез [Cu(L¹)₂(BF₄)₂]·0.5H₂O (13).

Метод 1. Раствор L¹ (0.021 ммоль, 8.1 мг) в 0.5 мл EtOH добавляли к раствору Cu(BF₄)₂·6H₂O (0.021 ммоль, 7.3 мг) в 1.5 мл EtOH. Полученный зелёный раствор пе-

ремешивали в течение 30 мин. Через месяц в растворе появлялись зелёные прозрачные монокристаллы, пригодные для проведения РСА.

Метод 2. $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.010 ммоль, 3.5 мг) и L^1 (0.020 ммоль, 7.6 мг) растворяли в 3 мл EtOH. Полученный раствор перемешивали при нагревании, пока его объём не стал равным 1 мл. Раствор охлаждали до комнатной температуры. Зелёные прозрачные кристаллы появлялись на следующий день, их отфильтровывали, промывали этанолом, высушивали на воздухе. Выход 6.0 мг (54 %). Найдено, %: С 56.7, Н 4.8, N 13.7; вычислено $\text{C}_{48}\text{H}_{47}\text{N}_{10}\text{CuB}_2\text{F}_8\text{O}_{0.5}$, %: С 57.1, Н 4.7, N 13.9.

Синтез $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2](\text{BF}_4) \cdot 2\text{MeCN}$ (14a). Раствор $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.020 ммоль, 6.9 мг) в 1 мл MeCN добавляли к раствору L^1 (0.04 ммоль, 15.3 мг), который содержал избыток порошка металлической меди. Примерно через 10 мин раствор становился жёлто-зелёным, затем окраска раствора менялась на оранжевую. Через 3 дня из полученного раствора появлялись оранжевые прозрачные кристаллы. Кристаллы отфильтровывали, промывали MeCN, высушивали на воздухе, их состав устанавливали по данным РСА ($[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)] \cdot 2\text{MeCN}$). Через несколько дней оранжевые кристаллы начинают мутнеть и растрескиваться, через неделю кристаллы полностью превращаются в жёлтый порошок. По данным CHN анализа состав порошка соответствует формуле $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$: Найдено, %: С 62.5, Н 5.2, N 15.2; вычислено, для $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_{10}\text{BF}_4\text{OCu}$, %: С 61.9, Н 5.2, N 15.0.

Синтез $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2]\text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (14b). $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.025 ммоль, 8.6 мг) и медный порошок в 2 мл MeCN перемешивали при нагревании. Когда раствор обесцвечивался, его добавляли в раствор L^1 (0.10 ммоль, 38.1 мг) в 4 мл MeCN, цвет раствора постепенно становился оранжевым. При достижении объёма раствора около 2 мл, начинал выпадать оранжевый осадок. Осадок отфильтровали, промывали MeCN, высушивали на воздухе. Выход 34 мг (72 %). Найдено, %: С 61.8, Н 5.8, N 15.0; вычислено для $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_{10}\text{BF}_8\text{OCu}$, %: С 61.9, Н 5.2, N 15.0.

Синтез $[\text{CuL}^1\text{SCN}]_n$ (15). К суспензии CuSCN (0.024 ммоль, 2.9 мг) в 2 мл MeCN при перемешивании и нагревании добавляли горячий раствор L^1 (0.047 ммоль, 18.0 мг) в 3 мл MeCN. Постепенно CuSCN растворялся, спустя несколько минут начинал выпадать жёлтый объёмистый осадок. Избыток MeCN удаляли сжатым воздухом при перемешивании до $V \approx 1$ мл. Осадок отфильтровывали, промывали горячим MeCN, высушивали на воздухе. Выход 9.6 мг (81 %). Найдено, %: С 59.7, Н 4.6, N 16.6, S 6.1; вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_6\text{SCu}$, %: С 59.7, Н 4.6, N 16.7, S 6.4.

Оранжевые монокристаллы комплекса **15** получали медленной диффузией растворов L^1 (0.026 ммоль, 10.0 мг) в 1.5 мл MeCN и соли меди(I) в 1.5 мл MeCN через слой хлороформа в U-образной трубке. В качестве раствора соли меди(I) использовали смесь CuSCN (0.026 ммоль, 3.2 мг) и KSCN (0.079 ммоль, 7.6 мг) в 2 мл MeCN.

Синтез $[\text{ZnL}^1\text{Cl}_2]$ (16). К раствору ZnCl_2 (0.20 ммоль, 27.0 мг) в 2 мл EtOH при перемешивании и нагревании добавляли горячий раствор L^1 (0.20 ммоль, 76.0 мг) в

3 мл EtOH. Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры. Это приводило к выпадению белого осадка. Осадок отфильтровывали, промывали EtOH, высушивали на воздухе. Выход 72 мг (69 %). Найдено, %: С 55.6, Н 4.6, N 13.5, Zn 12.9; вычислено для $C_{24}H_{23}N_5Cl_2Zn$, %: С 55.6, Н 4.5, N 13.5, Zn 12.6.

Бесцветные прозрачные монокристаллы соединения **16**, подходящие для проведения РСА, получали медленной кристаллизацией этого комплекса из EtOH.

Синтез $[ZnL^1Br_2]$ (17). К горячему раствору L^1 (0.079 ммоль, 30.0 мг) в 3 мл EtOH при перемешивании и нагревании добавляли раствор $ZnBr_2 \cdot 2H_2O$ (0.079 ммоль, 20.5 мг) в 2 мл EtOH. Избыток растворителя удаляли сжатым воздухом. Когда объём EtOH уменьшался до 3-4 мл, начинал выпадать белый осадок. При достижении объёма примерно 2 мл осадок отфильтровывали, промывали тёплым этанолом, высушивали на воздухе. Выход 17.7 мг (37 %). Найдено, %: С 47.6, Н 4.3, N 11.8; вычислено для $C_{24}H_{23}N_5Br_2Zn$, %: С 47.5, Н 3.8, N 11.5.

Бесцветные прозрачные монокристаллы комплекса **17**, пригодные для проведения РСА, вырастают из маточного раствора примерно через 2 месяца.

Синтез $[ZnL^1I_2]$ (18). К раствору $ZnI_2 \cdot H_2O$ (13.3 мг, 0.039 ммоль) в 4 мл EtOH при перемешивании и нагревании добавляли по каплям горячий раствор L^1 (15.0 мг, 0.039 ммоль). Сразу после добавления L^1 начинал выпадать мелкий белый осадок, при охлаждении раствора осадка становилось больше. При перемешивании и нагревании избыток EtOH отдували сжатым воздухом до $V \approx 2$ мл. Осадок отфильтровывали, промывали EtOH, высушивали на воздухе. Выход 26.6 мг (94 %). Найдено, %: С 41.1, Н 3.3, N 10.0; вычислено для $C_{24}H_{23}N_5I_2Zn$, %: С 41.1, Н 3.3, N 10.0.

Монокристаллы комплекса **18**, подходящие для проведения РСА, получали медленной кристаллизацией смеси $ZnI_2 \cdot H_2O$ (0.026 ммоль, 8.8 мг) и L^1 (0.026 ммоль, 10.0 мг) из EtOH. Из этого раствора мелкие, прозрачные, бесцветные и хорошо ограниченные монокристаллы выпадают в течение недели. Из этанольного раствора содержащего избыток L^1 ($ZnI_2 \cdot H_2O$ (0.011 ммоль, 3.8 мг), L^1 (0.034 ммоль, 13.0 мг)) получали крупные бесцветные прозрачные кристаллы на следующий день.

Синтез CdL^1Cl_2 (19). К раствору $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ (0.30 ммоль, 69.0 мг) в 3 мл EtOH добавляли при перемешивании горячий раствор L^1 (0.30 ммоль, 114 мг) в 9 мл EtOH. При этом выпадал белый осадок. Раствор с осадком упаривали до минимального объёма, охлаждали до комнатной температуры, осадок отфильтровывали, промывали EtOH, высушивали на воздухе. Выход 188 мг (87 %). Найдено, %: С 50.0, Н 3.9, N 12.2, Cd 20.2; вычислено для $C_{24}H_{23}N_5CdCl_2$, %: С 51.0, Н 4.1, N 12.4, Cd 19.9.

Синтез $[Zn(L^1)_2Cl_2]$ (20). К горячему раствору L^1 (0.30 ммоль, 114 мг) в смеси 5 мл EtOH и 1 мл Me_2CO при перемешивании по каплям добавляли горячий раствор $ZnCl_2$ (0.10 ммоль, 14.0 мг) в 10 мл EtOH. Полученный бесцветный раствор перемешивали в течение 1 ч. Когда объём реакционной смеси уменьшался до 10 мл, выпадал белый осадок. Растворитель упаривали до объёма 1-2 мл, осадка становилось больше.

Белый осадок отфильтровывали, промывали горячим EtOH (6 мл), высушивали на воздухе. Выход 50.1 мг (57 %). Найдено, %: С 63.8, Н 5.3, N 15.5, Zn 7.6; вычислено для $C_{48}H_{46}N_{10}Cl_2Zn$, %: С 64.1, Н 5.2, N 15.6, Zn 7.3.

Бесцветные прозрачные монокристаллы комплекса **20**, пригодные для проведения РСА, получали путём медленной кристаллизации из смеси EtOH/Me₂CO (1/1), содержащей ZnCl₂ (0.010 ммоль, 1.3 мг) и L¹ (0.030 ммоль, 11.4 мг).

Синтез Cd(L¹)₂Cl₂ (21). К горячему раствору L¹ (0.30 ммоль, 114 мг) в смеси 5 мл EtOH и 0.5 мл Me₂CO при перемешивании по каплям добавляли горячий раствор CdCl₂·2.5H₂O (0.10 ммоль, 20.0 мг) в 2 мл EtOH. Сразу начинал образовываться белый хлопьевидный осадок. Реакционную смесь перемешивали в течение 1.5 ч, осадок отфильтровывали, промывали горячим EtOH, высушивали на воздухе. Выход 94 мг (98 %). Найдено, %: С 60.6, Н 5.2, N 14.8; вычислено для $C_{48}H_{46}N_{10}CdCl_2$, %: С 60.9, Н 4.9, N 14.8.

Синтез [Cd(L¹)₂Cl₂]·0.5Me₂CO·1.5H₂O (21a). Комплекс CdL¹Cl₂ (**19**) растворяли в смеси EtOH/Me₂CO (1:2). Через месяц в растворе появлялось небольшое количество белой мути и бесцветные кристаллы, пригодные для проведения РСА. Состав соединения устанавливали по данным РСА.

Синтез [Cd(L¹)₂Cl₂]·0.5CHCl₃·0.5H₂O (21b). Комплекс Cd(L¹)₂Cl₂ (**21**) растворяли в смеси CHCl₃/Me₂CO (1:2), через месяц появлялось небольшое количество белой мути и бесцветные кристаллы, пригодные для проведения РСА. Состав соединения устанавливали по данным РСА.

Получение монокристаллов соединения L¹. Бесцветные прозрачные кристаллы L¹, пригодные для РСА, были получены из этанольного раствора, содержащего ZnCl₂ и L¹ (молярное соотношение Zn:L¹ = 1:2), путём медленной кристаллизации.

2.3. Синтез комплексов с 4-(3,5-дифенил-1H-пиразол-1-ил)-6-морфолинопиридином (L²)

Синтез [CuL²Cl] (22). К раствору L² (0.10 ммоль, 38.3 мг) в 3 мл MeCN при перемешивании и нагревании добавляли порошок CuCl (0.10 ммоль, 9.9 мг). Реакционная смесь мгновенно приобретала жёлто-оранжевый цвет. После добавления всего количества CuCl начинал выпадать желтый осадок. Осадок перемешивали около 15-20 минут, отфильтровывали, промывали MeCN (1.5 мл), высушивали на воздухе. Выход 45 мг (93 %). Найдено, %: С 57.0, Н 4.6, N 14.5; вычислено для $C_{23}H_{21}N_5OCuCl$, %: С 57.3, Н 4.4, N 14.5.

Монокристаллы комплекса **22** получали медленной кристаллизацией из смеси CuCl (0.026 ммоль, 2.6 мг) и L² (0.026 ммоль, 10.0 мг) в 2 мл MeCN в атмосфере аргона. Желтые прозрачные кристаллы, пригодные для проведения РСА, вырастают в течение нескольких дней.

Синтез $[\text{CuL}^2\text{Br}]$ (23). К раствору L^2 (0.10 ммоль, 38.3 мг) в 2.5 мл MeCN при перемешивании и нагревании добавляли раствор CuBr (0.10 ммоль, 14.3 мг) в 1.5 мл MeCN. При добавлении нескольких капель соли меди(I) реакционная смесь становилась жёлто-оранжевой, после добавления всего количества CuBr начинал выпадать жёлтый осадок. Раствор с осадком перемешивали около часа, осадок отфильтровывали, промывали MeCN (1.5 мл), высушивали на воздухе. Выход 46 мг (87 %). Найдено, %: С 52.4, Н 4.3, N 13.3; вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{OCuBr}$, %: С 52.4, Н 4.0, N 13.3.

Монокристаллы комплекса **23** получали медленной кристаллизацией из смеси CuBr (0.013 ммоль, 1.9 мг) и L^2 (0.026 ммоль, 10.0 мг) в 2 мл смеси MeCN/ CHCl_3 в атмосфере аргона. Желтые прозрачные кристаллы, пригодные для проведения РСА, вырастают на следующий день.

Синтез $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ (24). К горячему раствору CuI (0.10 ммоль, 19.0 мг) в 2 мл MeCN добавляли при перемешивании горячий раствор L^2 (0.10 ммоль, 38.3 мг) в 1.5 мл смеси MeCN/ CHCl_3 (1:1). Раствор сразу начинал приобретать жёлто-оранжевую окраску, через несколько минут после добавления всего количества начинал выпадать светло-желтый осадок. Когда объём реакционной смеси был около 1.5 мл, осадок отфильтровывали, промывали MeCN (3 мл), высушивали на воздухе. Выход 44.3 мг (77 %). Найдено, %: С 48.1, Н 4.1, N 12.3; вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{OCuI}$, %: С 48.1, Н 3.7, N 12.2.

Прозрачные оранжевые монокристаллы соединения **24**, пригодные для проведения РСА, были получены медленной кристаллизацией из раствора содержащего CuI (0.030 ммоль, 5.7 мг) и L^2 (0.030 ммоль, 11.5 мг) в 3 мл смеси MeCN/ CHCl_3 (1:2).

Синтез $[\text{CuL}^2\text{I}]$ (25).

Метод 1. Медленная кристаллизация комплекса $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{I}]$ в течение 3 дней приводит к получению кристаллов двух сортов – жёлтых и оранжевых. По данным РСА оранжевые кристаллы являются двухъядерным комплексом $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ (**24**), жёлтые кристаллы имеют состав $[\text{CuL}^2\text{I}]$.

Метод 2. Медленная кристаллизация раствора, содержащего CuI (8.7 мг, 0.046 ммоль), L^2 (25.0 мг, 0.065 ммоль), PPh_3 (11.4 мг, 0.046 ммоль) и CuCl (2.1 мг, 0.022), приводит к получению небольших прозрачных жёлтых кристаллов. Кристаллы отфильтровывали, промывали MeCN, высушивали на воздухе. Состав кристаллов устанавливали по данным элементного анализа и РСА. Выход 20.9 мг (80 %). Найдено, %: С 48.5, Н 3.8, N 12.3; вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{OCuI}$, %: С 48.1, Н 3.7, N 12.2. Фазовая чистота полученных кристаллов и их отличие от фазы двухъядерного комплекса **24** подтверждены данными РФА.

Синтез $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ (26). К горячему раствору L^2 (0.090 ммоль, 34.5 мг) в 3 мл MeCN добавляли при перемешивании и нагревании порошок CuCl (0.090 ммоль, 8.9 мг). Раствор сразу становился ярко оранжевым, через несколько минут в реакционной смеси выпадал жёлтый осадок. К полученному раствору с осадком добавляли по-

рошок PPh_3 (0.090 ммоль, 23.6 мг), осадок начинал постепенно растворяться, а раствор приобретал светлую зеленовато-желтую окраску. Примерно через 15 мин из раствора начинал выпадать светло-желтый осадок ($V \approx 1$ мл), который перемешивали ещё около 10 мин. Осадок отфильтровывали, промывали MeCN (2 мл), высушивали на воздухе. Выход 37.8 мг (56 %). Найдено, %: С 65.2, Н 5.3, N 9.2; вычислено для $\text{C}_{41}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{OCuP}\text{Cl}$, %: С 66.1, Н 4.9, N 9.4.

Синтез $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ (27). К горячему раствору L^2 (0.090 ммоль, 34.5 мг) в 2.5 мл MeCN добавляли при перемешивании и нагревании раствор CuBr (0.090 ммоль, 12.9 мг) в 2 мл MeCN. Раствор сразу становился оранжево-жёлтым и начинал выпадать жёлтый осадок. К полученной реакционной смеси добавляли порошок PPh_3 (0.090 ммоль, 23.6 мг), который мгновенно растворялся, и цвет раствора становился светлым зеленовато-жёлтым. Реакционную смесь перемешивали около 25 мин, после чего выпадал светло-жёлтый осадок. Раствор с осадком перемешивали ещё 30 мин. Осадок отфильтровывали, промывали MeCN (3 мл), высушивали на воздухе. Выход 55.2 мг (78 %). Найдено, %: С 62.0, Н 5.0, N 8.9; вычислено для $\text{C}_{41}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{OCuP}\text{Br}$, %: С 62.4, Н 4.6, N 8.9.

Синтез $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (28). К горячему раствору L^2 (0.090 ммоль, 34.5 мг) в 3 мл MeCN при перемешивании и нагревании добавляли горячий раствор CuI (0.09 ммоль, 17.1 мг) в 2 мл MeCN. Раствор сразу приобретал насыщенно-жёлтую окраску, через несколько минут начинал выпадать жёлтый осадок. К реакционной смеси добавляли порошок PPh_3 (0.090 ммоль, 23.6 мг), при этом осадок полностью растворялся и раствор становился бледно-жёлто-зелёным. Раствор с осадком перемешивали 1.5 часа, осадок отфильтровывали, промывали MeCN, высушивали на воздухе. Для дополнительной очистки полученный продукт перекристаллизовывали из смеси MeCN/ CHCl_3 (5:2). Выход до перекристаллизации 55.6 мг (74 %), после перекристаллизации – 28.8 мг (38 %). Найдено, %: С 58.3, Н 4.3, N 8.3; вычислено для $\text{C}_{41}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{OCuP}\text{I}$, %: С 58.9, Н 4.3, N 8.4.

Светло-жёлтые монокристаллы комплекса **28** получали медленной кристаллизацией из смеси комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ (0.0044 ммоль, 5.1 мг) и PPh_3 (0.015 ммоль, 4.0 мг) в MeCN.

Синтез $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Cl}][\text{CuCl}_2]$ (29). К горячему раствору L^2 (0.019 ммоль, 7.1 мг) в 3 мл MeCN при перемешивании и нагревании добавляли порошок $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.0093 ммоль, 1.6 мг). Раствор приобретал желтовато-зелёную окраску. К полученному раствору при перемешивании и нагревании добавляли раствор CuCl (0.0093 ммоль, 1.0 мг), при этом наблюдалось изменение окраски с желтовато-зелёной до чисто зелёной. Раствор оставался прозрачным, его оставляли на медленную кристаллизацию. Примерно через месяц из раствора выпадали крупные хорошо ограниченные тёмно-зелёные кристаллы, которые по данным РСА отвечают составу $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Cl}][\text{CuCl}_2]$. Полученные кристаллы отфильтровывали, промывали MeCN, вы-

сушивали на воздухе. Выход 9.0 мг (93 %). Найдено, %: С 55.4, Н 4.5, N 14.2; вычислено для $C_{46}H_{42}N_{10}O_2Cu_2Cl_3$, %: С 55.2, Н 4.2, N 14.0.

Синтез $[Cu(L^2)_2Br]_2[Cu_2Br_4]$ (30). Тёмно-зелёные монокристаллы были получены медленной кристаллизацией из смеси L^2 (0.070 ммоль, 27 мг) и $CuBr_2$ (0.070 ммоль, 15.6 мг) (мольное соотношение $Cu:L^2 = 1:1$) из $MeCN/CHCl_3$ (3/1) в течение недели. Выход 31.3 мг (79 %). Элементный анализ монокристаллов: найдено, %: С 48.6, Н 4.2, N 12.4; вычислено для $C_{46}H_{42}N_{10}O_2Cu_2Br_3$, %: С 48.7, Н 4.2, N 12.4.

Синтез $[ZnL^2Cl_2]$ ($P2_1/c$) (31a). Монокристаллы этого соединения получали медленной кристаллизацией горячего раствора, содержащего $ZnCl_2$ (0.039 ммоль, 5.3 мг) и L^2 (0.039 ммоль, 15.0 мг). Состав по данным РСА отвечает формуле $[ZnL^2Cl_2]$. Небольшие бесцветные прозрачные монокристаллы отфильтровали, промыли $EtOH$, высушили на воздухе. Выход 15.0 мг (74 %). Найдено, %: С 53.0, Н 4.1, N 13.6; вычислено для $C_{23}H_{21}N_5OZnCl_2$, % С 53.2, Н 4.1, N 13.5.

Синтез $[ZnL^2Cl_2]$ ($P\bar{1}$) (31b). Из этанольного раствора, содержащего $ZnCl_2$ (0.023 ммоль, 3.0 мг) и L^2 (0.070 ммоль, 27.0 мг), в течение двух недель выпадают монокристаллы двух сортов. Первый сорт – это небольшие прозрачные бесцветные монокристаллы, которые по данным СНН-анализа имеют состав ZnL^2Cl_2 , а по данным РСА являющиеся полиморфной модификацией этого комплекса, и имеющие пространственную группу $P\bar{1}$. Второй сорт – это тонкие длинные бесцветные монокристаллы, которые по данным РСА являются соединением L^2 .

Поликристаллический образец комплекса $[ZnL^2Cl_2]$ (31b) может был получен по следующей методике. К горячему раствору L^2 (0.026 ммоль, 10.0 мг) в 2 мл $EtOH$ добавляли при перемешивании и нагревании раствор $ZnCl_2$ (0.026 ммоль, 3.6 мг) в 2 мл $EtOH$, получали прозрачный бесцветный раствор. Через час перемешивания и удаления избытка этанола до 3-4 мл, начинал выпадать белый кристаллический осадок. Когда объём реакционной смеси уменьшался до ~ 1.5 мл, осадок отфильтровывали, промывали $EtOH$ (2 мл), высушивали на воздухе. Выход 8.6 мг (63 %). Найдено, %: С 52.8, Н 4.2, N 13.3; вычислено для $C_{23}H_{21}N_5OZnCl_2$, % С 53.2, Н 4.1, N 13.5. Чистота этого продукта была подтверждена данными РФА.

Синтез порошка комплекса 31b воспроизводили выходом с 48 %. Найдено, %: С 50.3, Н 4.2, N 13.4; вычислено для $C_{23}H_{21}N_5OZnCl_2$, % С 53.2, Н 4.1, N 13.5. Данными РФА подтверждено воспроизводимое получение поликристаллической фазы 31b.

2.4. Синтез комплексов с 4-(3,5-дифенил-1H-пиразол-1-ил)-6-феноксипиримидином (L^3)

Синтез $Cu_2L^3Cl_2$ (32). К горячему раствору L^3 (0.10 ммоль, 39.0 мг) в 5 мл $MeCN$ при перемешивании и нагревании добавляли порошок $CuCl$ (0.10 ммоль, 9.9 мг). Раствор начинал желтеть, но при дальнейшем перемешивании начинал выпадать белый осадок L^3 . К полученной реакционной смеси добавляли 3 мл смеси $EtOH/CHCl_3$ (1:1).

Начинал выпадать жёлтый осадок, затем кирпично-красный, при этом жёлтый осадок растворялся. Осадок отфильтровывали, промывали EtOH, высушивали на воздухе. Выход 24 мг (82 % из расчёта на медь(I)). Найдено, %: С 50.9, Н 3.4, N 9.5; вычислено для $C_{25}H_{18}N_4Cl_2Cu_2O$, %: С 51.0, Н 3.1, N 9.5.

Синтез $Cu_2L^3Br_2$ (33). К бесцветному раствору CuBr (0.21 ммоль, 30.1 мг) в 1 мл MeCN при перемешивании добавляли раствор L^3 (0.10 ммоль, 39.0 мг) в 2 мл $CHCl_3$. Реакционная смесь приобретала оранжевый цвет, её перемешивали в течение 5 мин. К полученному раствору добавили 2 мл EtOH ($V_{\Sigma} = 5$ мл) и перемешивали при нагревании в течение 1.5 ч. К смеси добавляли ещё 2 мл EtOH, после чего начинал выпадать жёлтый осадок. Реакционную смесь перемешивали ещё 40 мин, при этом объём смеси уменьшился до 1 мл. Осадок отфильтровывали, промывали EtOH и смесью EtOH/MeCN, высушивали на воздухе. Выход 56.8 мг (84 %). Найдено, %: С 44.1, Н 2.9, N 8.2; вычислено для $C_{25}H_{18}N_4Br_2Cu_2O$, %: С 44.3, Н 2.7, N 8.3.

Синтез $[Cu_2(L^3)_2I_2]$ (34). К горячему раствору L^3 (0.10 ммоль, 39.0 мг) в 3 мл MeCN при перемешивании и нагревании по каплям добавляли горячий раствор CuI (0.10 ммоль, 19.0 мг). Реакционная смесь сразу приобретала светло-жёлтую окраску, примерно через 5 мин начинал выпадать жёлтый осадок. Раствор с осадком перемешивали около 3 ч. Когда объём раствора уменьшился до 1 мл осадок отфильтровывали, промывали MeCN, высушивали в эксикаторе над KOH. Выход 33 мг (57 %). Найдено, %: С 51.3, Н 3.2, N 9.6; вычислено для $C_{25}H_{18}N_4CuIO$, %: С 51.7, Н 3.2, N 9.6.

Жёлтые монокристаллы этого комплекса, пригодные для проведения РСА, получали медленной кристаллизацией смеси CuI и L^3 (1:1) из MeCN.

Синтез $[ZnL^3Cl_2]$ (35). Медленная кристаллизация горячего этанольного раствора, содержащего $ZnCl_2$ (0.42 ммоль, 57.2 мг) и L^3 (0.030 ммоль, 11.7 мг), приводит к получению мелких бесцветных хорошо огранённых кристаллов. Выход 9.3 мг (59 % из расчёта на соединение L^3). Состав кристаллов устанавливали на основании данных элементного анализа и РСА. Найдено, %: С 56.0, Н 3.4, N 10.6, вычислено для $C_{25}H_{18}N_4OCl_2Zn$, %: С 57.0, Н 3.4, N 10.6.

Синтез $[Cu_2L^3Br_3]_n$ (36). Раствор, содержащий L^3 (0.060 ммоль, 23.4 мг) и CuBr₂ (0.060 ммоль, 13.4 мг) в смеси MeCN/ $CHCl_3$ (1/1) нагревали около 10 мин, при этом наблюдалось выпадение светло-зелёного малорастворимого осадка. Осадок отфильтровывали, маточник нагревали ещё 3 ч. Раствор закрывали плёнкой Parafilm. Медленная кристаллизация полученного раствора в течение недели приводит к получению только аморфного продукта. Полученный аморфный продукт растворяли в $CHCl_3$ (3 мл), раствор фильтровали от частично нерастворившегося осадка, накрывали часовым стеклом и оставляли кристаллизоваться. На следующий день весь растворитель улетал, на дне стакана оставались почти чёрные хорошо огранённые кристаллы. По данным РСА кристаллы имеют состав $[Cu_2L^3Br_3]_n$.

Получение монокристаллов соединения L³. Длинные прозрачные монокристаллы соединения L³ появляются из смеси Me₂CO/EtOH, содержащей ZnCl₂ (0.010 ммоль, 1.4 мг) и L³ (0.030 ммоль, 11.0 мг), в течение 3 месяцев.

2.5. Синтез комплексов с 2-(6-(3,5-дифенил-1H-пиразол-1-ил)пиримидин-4-ил)фенолом (HL⁴)

Синтез [Zn(HL⁴)Cl₂] (37). К раствору ZnCl₂ (0.070 ммоль, 9.5 мг) в 1 мл Me₂CO добавляли по каплям при перемешивании раствор HL⁴ (0.070 ммоль, 27.0 мг) в 2 мл CHCl₃. Раствор сразу приобретал светло-зелёную окраску, примерно через 5 мин начинал выпадать светло-жёлтый осадок. Избыток растворителя отдували сжатым воздухом. Осадок отфильтровывали, промывали Me₂CO, высушивали на воздухе. Выход 30.2 мг (83 %). Найдено, %: С 56.5, Н 3.7, N 10.6, вычислено для C₂₅H₁₈N₄OCl₂Zn, %: С 57.0, Н 3.4, N 10.6.

Бесцветные прозрачные монокристаллы этого комплекса, пригодные для проведения РСА, получали медленной кристаллизацией горячего раствора ZnCl₂ (3.5 мг, 0.026 ммоль) и HL⁴ (10.0 мг, 0.026 ммоль) в смеси CHCl₃/Me₂CO (3/2).

Получение монокристаллов соединения HL⁴. Бесцветные прозрачные игольчатые монокристаллы соединения HL⁴ вырастают из смеси EtOH/CHCl₃ (2 мл), содержащей HL⁴ (0.26 ммоль, 10.0 мг) и ZnCl₂ (0.0050 ммоль, 0.6 мг), в течение двух месяцев.

Синтез [Cu₂(HL⁴)₂I₂] (38). К раствору HL⁴ (0.026 ммоль, 10.0 мг) в 3 мл MeCN при перемешивании добавляли раствор CuI (0.026 ммоль, 4.9 мг) в 4 мл MeCN. Раствор сразу приобретал желтую окраску и начинал выпадать красный осадок. Избыток MeCN отдували аргоном до V = 1 мл, осадок отфильтровывали, промывали MeCN, высушивали на воздухе. Выход 13.3 мг (91 %). Найдено, %: С 51.7, Н 3.3, N 9.8; вычислено для C₂₅H₁₈N₄CuI₂O, %: С 51.7, Н 3.1, N 9.6.

Монокристаллы этого комплекса получали кристаллизацией в U-образной трубке. Промежуточным слоем служил хлороформ, с одной стороны заливали раствор CuI (0.038 ммоль, 7.3 мг) в 2.5 мл MeCN, с другой – раствор HL⁴ (0.038 ммоль, 15.0 мг) в 2.5 мл MeCN, концы трубки закрывали плёнкой Parafilm. Большие хорошо огранённые красные кристаллы появлялись в течение двух недель.

Синтез [Cu(HL⁴)(PPh₃)I]·MeCN (39). Оранжевые прозрачные кристаллы комплекса вырастают в течение 5 дней из ацетонитрильного раствора (4 мл), содержащего CuI (0.013 ммоль, 2.4 мг), HL⁴ (0.026 ммоль, 10.0 мг) и PPh₃ (0.013 ммоль, 3.4 мг). Наряду с оранжевыми кристаллами комплекса из раствора выпадают также бесцветные игольчатые кристаллы HL⁴, которые легко растворяются при осторожном нагревании реакционной смеси, что позволяет выделять чистые кристаллы комплекса. По данным РСА кристаллы имеют состав [Cu(HL⁴)(PPh₃)I]·MeCN. Выход 5.2 мг (68 %). Элементный анализ для свежеприготовленных кристаллов проводили в тот же день,

когда кристаллы были отфильтрованы. Он отвечает составу $[\text{Cu}(\text{HL}^4)(\text{PPh}_3)\text{I}]\cdot\text{MeCN}$. Найдено, %: С 61.2, Н 4.1, N 8.0; вычислено для $\text{C}_{45}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{CuIOP}$, %: С 61.1, Н 4.1, N 7.9. Примерно через неделю кристаллы начинают мутнеть и растрескиваться. Элементный анализ для помутневших кристаллов **39a** близок к составу $[\text{CuHL}^4(\text{PPh}_3)\text{I}]$. Найдено, %: С 61.8, Н 4.4, N 6.8; вычислено для $\text{C}_{43}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{CuIOP}$, %: С 61.3, Н 3.9, N 6.6.

2.6. Синтез комплексов с 2-(6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)пиримидин-4-ил)фенолом (HL^5)

Синтез $[\text{Cu}_2(\text{HL}^5)_2\text{I}_2]$ (40). К горячему раствору HL^5 (0.056 ммоль, 15.0 мг) в 4 мл MeCN добавляли при перемешивании и нагревании горячий раствор CuI (0.056 ммоль, 10.7 мг) в 4 мл MeCN. Раствор сразу становился желто-оранжевым, на дне стакана появлялся жёлтый осадок. Избыток растворителя отдували сжатым воздухом. Когда объём реакционной смеси уменьшался до 1 мл, осадок отфильтровывали, промывали MeCN, высушивали на воздухе. Выход 21.1 мг (82 %). Найдено, %: С 39.5, Н 3.1, N 12.3; вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{OCuI}$, %: С 39.4, Н 3.1, N 12.3.

Монокристаллы этого соединения получали из U-образной трубки медленной диффузией ацетонитрильных растворов CuI (0.068 ммоль, 12.9 мг) и HL^5 (0.068 ммоль, 18.0 мг) навстречу друг другу через слой CHCl_3 или агар-агара. Через 5 дней в трубке начинали появляться крупные хорошо огранённые красные кристаллы. Полученные кристаллы пригодны для проведения РСА. Выход 15.1 мг (49 %). Найдено, %: С 39.3, Н 3.2, N 12.3; вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{IОCu}$, %: С 39.4, Н 3.1, N 12.3.

Синтез $[\text{Cu}(\text{HL}^5)(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (41).

Метод 1. Из ацетонитрильного раствора (4 мл), содержащего CuI (0.038 ммоль, 7.2 мг), HL^5 (0.038 ммоль, 10.0 мг) и PPh_3 (0.038 ммоль, 9.8 мг), в течение суток выпадают крупные прозрачные оранжевые кристаллы, ещё через сутки из этого раствора начинают выпадать небольшие прозрачные бесцветные малорастворимые кристаллы комплекса иодида меди(I) с PPh_3 . По данным РСА оранжевые кристаллы имеют состав $[\text{Cu}(\text{HL}^4)(\text{PPh}_3)\text{I}]$.

Метод 2. Раствор, содержащий CuI (0.019 ммоль, 3.6 мг), HL^5 (0.038 ммоль, 10.0 мг) и PPh_3 (0.019 ммоль, 5.0 мг), в 4 мл MeCN оставляли на медленную кристаллизацию под плёнкой Parafilm. В течение 5 дней из раствора выпадали оранжевые кристаллы. Через месяц оранжевых кристаллов становится больше, но наряду с ними начинают выпадать бесцветные игольчатые кристаллы лиганда. При аккуратном нагревании кристаллы HL^5 растворяются, а оранжевые кристаллы комплекса **41** остаются. Раствор охлаждали до комнатной температуры, оранжевые кристаллы отфильтровывали, промывали MeCN, высушивали на воздухе. Выход 6.6 мг (49 %). Найдено, %: С 55.0, Н 4.1, N 8.0; вычислено для $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{OIPCu}$, %: С 55.1, Н 4.1, N 7.8.

Получение монокристаллов соединения HL⁵. Бесцветные прозрачные монокристаллы, пригодные для проведения РСА, получали медленной кристаллизацией соединения HL⁵ (0.038 ммоль, 10.0 мг) из смеси MeCN/CHCl₃ (1:1) в течение двух недель.

2.7. Методы исследования и характеристики

Спектры люминесценции и возбуждения комплексов **7-12**, **14b**, **15-21**, **22-28**, **31c**, **32-35**, **37** и **38** записывали на спектрометре Cary Eclipse (Varian). Спектры эмиссии комплексов меди(I) записывали при комнатной температуре при V = 500 В или 450 В ($\lambda_{\text{возб}}$ = 320 нм, 350 нм, 340 нм и 450 нм). Спектры эмиссии комплексов цинка(II) и кадмия(II) записывали при комнатной температуре при V = 450 В ($\lambda_{\text{возб}}$ = 320 нм и 350 нм). Спектры люминесценции соединений L¹, L², L³ и HL⁴ записывали в тех же условиях, что и спектры комплексов на их основе ($\lambda_{\text{возб}}$ = 320 нм, 350 нм, 340 нм и 450 нм).

Спектры люминесценции комплексов **9**, **15**, **24**, **31c**, **34**, **37** и **38** при 80 К записывали на флуоресцентном спектрофотометре ДФС-24, $\lambda_{\text{возб}}$ = 313 нм.

Оценки квантовых выходов соединений L¹, HL⁴ и HL⁵ и комплексов **10-12** и **38-40** были получены сравнением их спектров ФЛ со спектром ФЛ антрацена в растворах в хлористом метиле и в твёрдом состоянии (квантовый выход антрацена 0.93 [156]). Спектры возбуждения и ФЛ соединений L¹, HL⁴ и HL⁵, **10-12** и **38-40** в растворах в хлористом метиле и в твёрдом состоянии были получены с использованием спектрофлуориметра FLS920 (Edinburg Instruments) при комнатной температуре. Спектры и кинетика ФЛ были записаны для образцов, которые были приготовлены растиранием соединений в порошок между двумя кварцевыми стёклами. Полученный тонкий слой порошка между стёклами помещали под углом 45° к возбуждающему лучу света. Для регистрации ФЛ в жидких растворах использовались стандартная кювета (1 см) и спектрально чистый хлористый метиле. В качестве источников света для возбуждения статистических спектров ФЛ применялась ксеноновая лампа Хе900. Для регистрации кинетики ФЛ применялись лазерный диод EPLED-320 ($\lambda_{\text{возб}}$ = 320 нм, длительность импульса 600 пс) и диодный лазер EPL-375 ($\lambda_{\text{возб}}$ = 375 нм, длительность импульса 600 пс). Кинетика ФЛ была описана двухэкспоненциальным приближением с применением программы FLS920 или FAST (Edinburg Instruments). Оптические спектры поглощения были получены с использованием спектрофотометра HP 8453 (Agilent Technologies).

ИК-спектры поглощения измеряли на спектрофотометрах Scimitar FTS в области 400–3800 см⁻¹ и BOMEM MB-102 в области 100–600 см⁻¹.

Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре, оборудованном устройством аналогово-цифрового преобразования сигнала и оригинальным программным обеспе-

чением для накопления и первичной обработки спектров. Исследование проводили в X-диапазоне в замороженных растворах при температуре жидкого азота. Для калибровки рабочей частоты прибора спектры исследуемых соединений записывали совместно с эталонным образцом. В качестве эталона использовался порошок окиси магния, допированный ионами Mn^{2+} ($g = 2.003$, $a = 87$ Гс). Приведенные в разделе 3.3.1.4. параметры спектров ЭПР получены при расшифровке спектров и уточнены моделированием теоретических спектров с помощью программы Simfonia (Bruker).

Рентгеноструктурный анализ. Параметры элементарных ячеек для комплексов **1**, **3-14a**, **15-18**, **20**, **21a**, **21b**, **22-25**, **28-31b**, **34-41** и соединений L^n ($n = 1, 2, 3$), HL^4 , HL^5 , а так же массивы экспериментальных интенсивностей получены на автоматическом дифрактометре Bruker Nonius X8Apeх с детектором 4K CCD при 150 К или при 300 К. Дифракционные данные получены по стандартной методике ($\lambda(MoK_\alpha)$, графитовый монохроматор). Поглощение учтено полуэмпирически, опираясь на интенсивности эквивалентных рефлексов (SADABS). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием комплекса программ SHELX97. Атомы водорода локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на автоматизированном порошковом дифрактометре ДРОН-3М ($R = 192$ мм, $CuK\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтиляционный с амплитудной дискриминацией, щели Соллера на первичном и отраженном пучках 2.5°) в области углов 2θ от 3° до 60° , с шагом сканирования углов 0.03° , время накопления в точке – 1 с. Образцы готовили путем истирания исходного порошка в агатовой ступке в присутствии гептана и нанесения образовавшейся суспензии на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. После испарения гептана образец представлял собой сплошной тонкий слой порошка ~ 100 мкм.

Магнитные моменты комплексов $Cu(II)$ и $Cu(I,II)$ измеряли методом Фарадея при $T = 300$ К. При вычислении молярной магнитной восприимчивости (χ) учитывали диамагнетизм атомов по аддитивной схеме Паскаля. Эффективный магнитный момент вычисляли как $\mu_{эф} = (8\chi T)^{1/2}$.

Содержание металла определяли комплексонометрическим титрованием по стандартным методикам. Пробы (навески 10–30 мг) разлагали в смеси концентрированных H_2SO_4 и $HClO_4$ в течение 2–3 часов. Далее раствор упаривали до влажных солей, которые затем растворяли в воде. Ионы цинка(II) и кадмия(II) титровали с индикатором эриохромом черным при $pH = 10$, переход окраски из винно-красной в синюю. Ионы меди(II) титровали с индикатором мурексидом, переход окраски из жёлто-зелёной в фиолетовую.

Анализ на содержание C, H, N, S выполняли на анализаторе EURO EA 3000 по стандартной методике.

В таблице 3 собраны данные о характеристизации всех полученных комплексных соединений.

Т а б л и ц а 3

Методы характеризации комплексов с лигандами L^1 , L^2 , L^3 , HL^4 и HL^5 и данные об их эмиссионных свойствах

соединение	методы характеризации	данные о люминесценции
1 $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$	CHNCu-анализ, РСА, РФА, ИК, $\mu_{\text{эф}}$, ЭПР	не обладает ФЛ
2 $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_6]$	CHNCu-анализ, РФА, ИК, $\mu_{\text{эф}}$, ЭПР	не обладает ФЛ
3 $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$	CHNCu-анализ, РСА, РФА, ИК, $\mu_{\text{эф}}$, ЭПР	не обладает ФЛ
4 $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$	CHNCu-анализ, РСА, РФА, ИК, $\mu_{\text{эф}}$, ЭПР	не обладает ФЛ
5a $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Br}_3] \cdot \text{EtOH}$	РСА, анализ на Cu	не обладает ФЛ
5b $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Br}_3] \cdot \text{CHCl}_3$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК, $\mu_{\text{эф}}$, ЭПР	не обладает ФЛ
6a $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_3] \cdot \text{MeCN}$	РСА, ИК, $\mu_{\text{эф}}$	не обладает ФЛ
6b $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_3] \cdot \text{CHCl}_3$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК, ЭПР	не обладает ФЛ
7 $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Cl}]$	CHNCu-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300 К
8 $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Br}]$	CHNCu-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300 К
9 $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300 и 80 К
10 $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300 К, φ , τ
11 $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Br}]$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300 К, φ , τ
12 $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300 К, φ , τ
13 $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК	не обладает ФЛ
14a $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2](\text{BF}_4) \cdot 2\text{MeCN}$	CHN-анализ, РСА, ИК	нет данных
14b $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2](\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	CHN-анализ, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300 К
15 $[\text{CuL}^1\text{SCN}]_n$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300 и 80 К
16 $[\text{ZnL}^1\text{Cl}_2]$	CHNZn-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300 К
17 $[\text{ZnL}^1\text{Br}_2]$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300 К
18 $[\text{ZnL}^1\text{I}_2]$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300 К
19 CdL^1Cl_2	CHNCd-анализ, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300 К
20 $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$	CHNZn-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300 К
21 $\text{Cd}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2$	CHN-анализ, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300 К
21a $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{Me}_2\text{CO} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	РСА	нет данных
21b $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{CHCl}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	РСА	нет данных
22 $[\text{CuL}^2\text{Cl}]$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300 К
23 $[\text{CuL}^2\text{Br}]$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300 К
24 $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300 и 80 К
25 $[\text{CuL}^2\text{I}]$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300 К
26 $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$	CHN-анализ, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300 К
27 $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{Br}]$	CHN-анализ, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300 К
28 $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{I}]$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300 К
29 $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Cl}][\text{CuCl}_2]$	CHN-анализ, РСА	не обладает ФЛ
30 $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$	CHN-анализ, РСА	не обладает ФЛ
31a $[\text{ZnL}^2\text{Cl}_2] (\text{P}2_1/c)$	РСА	нет данных
31b $[\text{ZnL}^2\text{Cl}_2] (\text{P}\bar{1})$	CHN-анализ, РСА, РФА	спектры возбуждения и эмиссии при 300 и 80 К
32 $\text{Cu}_2(\text{L}^3)\text{Cl}_2$	CHNCu-анализ, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300 К
33 $\text{Cu}_2(\text{L}^3)\text{Br}_2$	CHNCu-анализ, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300 К
34 $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2\text{I}_2]$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300 и 80 К
35 $[\text{ZnL}^3\text{Cl}_2]$	CHN-анализ, РСА	спектры возбуждения и эмиссии при 300 и 80 К
36 $[\text{Cu}_2\text{L}^3\text{Br}_3]_n$	РСА	не обладает ФЛ
37 $[\text{Zn}(\text{HL}^4)\text{Cl}_2]$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300 и 80 К
38 $[\text{Cu}_2(\text{HL}^4)_2\text{I}_2]$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300 и 80 К, φ , τ
39a $[\text{Cu}(\text{HL}^4)(\text{PPh}_3)\text{I}] \cdot \text{MeCN}$	CHN-анализ, РСА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300 К, φ , τ
40 $[\text{Cu}_2(\text{HL}^5)_2\text{I}_2]$	CHN-анализ, РСА, РФА, ИК	спектры возбуждения и эмиссии при 300 К, φ , τ
41 $[\text{Cu}(\text{HL}^5)(\text{PPh}_3)\text{I}]$	CHN-анализ, РСА,	спектры возбуждения и эмиссии при 300 К, φ , τ

Вклад коллег в проведение исследований

Соединения L^1 , L^2 , L^3 , HL^4 и HL^5 синтезированы В.П. Кривопаловым, Г.Г. Москаленко и Е.Б. Николаенковой

Спектры ФЛ на приборах Cary Eclipse (Varian) и флуоресцентном спектрофотометре ДФС-24 получены к.ф.-м.н. М.И. Рахмановой.

Спектры поглощения, возбуждения и эмиссии комплексов **10-12**, **38-40** и соединений L^1 , HL^4 и HL^5 , а также исследование кинетики ФЛ проведены д.х.н., проф. В.Ф. Плюсниним и А.С. Купряковым.

ИК-спектры записаны к.ф.-м.н. Л.А. Шелудяковой.

Запись, обработка и интерпретация спектров ЭПР выполнена к.х.н. Е.Г. Богуславским.

Рентгеноструктурный анализ комплексов и соединений L^n проведён к.х.н. Д.Ю. Наумовым, к.х.н. Н.В. Первухиной и к.х.н. Н.В. Куратьевой.

Рентгенофазовый анализ выполнен к.х.н. И.В. Корольковым и к.х.н. А.В. Алексеевым.

Магнитные измерения комплексов меди(II) и меди(I) проведены В.А. Далецким.

Анализ на содержание C, H, N, S выполняли к.х.н. О.С. Кощеева и к.х.н. А.П. Зубарева.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. 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 [157-158], 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

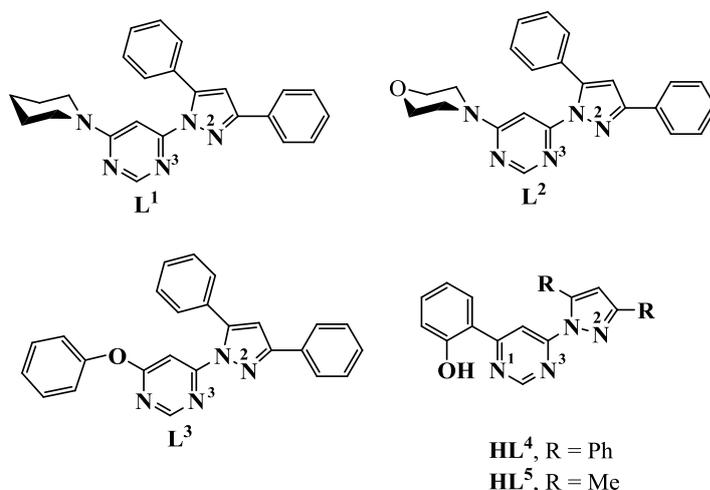


Схема 1. Структурные формулы соединений L^1 , L^2 , L^3 , HL^4 , HL^5

электродонорного заместителя в положении 4 пиримидинового цикла, который, согласно данным [1], способствует сдвигу люминесценции в длинноволновую область, за счёт уменьшения зазора между π и π^* орбиталями (рис. 81), и способствует увеличению квантового выхода.

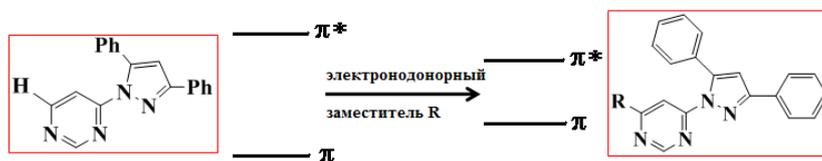


Рис. 81. Влияние электронодонорного заместителя на энергетические уровни в молекулах лигандов

Соединения HL^4 и HL^5 (схема 1) подобны соединениям L^1 , L^2 , L^3 с той разницей, что в положении 4 пиримидинового цикла они содержат флуорофорную гидроксифенильную группу. Наличие гидроксифенильной группы приводит к расширению сопряженной π -системы лиганда за счёт образования водородной связи с атомом N^1 пиримидинового цикла и сдвигу эмиссии соединения HL^4 и HL^5 и комплексов на их основе в красную область спектра.

Соединения L^1 , L^2 , L^3 , HL^4 , HL^5 были охарактеризованы структурно. Они имеют молекулярное строение (рис. 82-87). Из-за отталкивания неподелённых электронных пар атомов N^3 пиримидинового и N^2 пиразольного циклов молекулы L^n находятся в антиклинальной конформации (рис. 82-84, 86-87). Двугранные углы $N^3-C^4-N^1-N^2$ для этих молекул колеблется в интервале 141.3° - 171.7° . В структуре соединения L^1 были найдены π - π -стекинговые взаимодействия между фенильными группами соседних молекул L^1 . Расстояния между центроидами фенильных колец составляет 3.763 \AA , расстояние между соответствующими соседними плоскостями – 3.448 \AA . Молекулы

соединения L^2 образуют димерные ансамбли (рис. 85) за счёт образования слабых водородных связей между атомом О морфолино-группы и атомом Н фенильного кольца соседней молекулы.

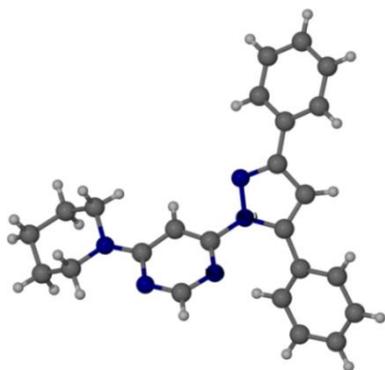


Рис. 82. Строение соединения L^1

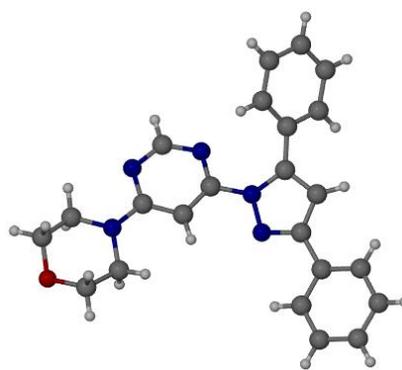


Рис. 83. Строение соединения L^2

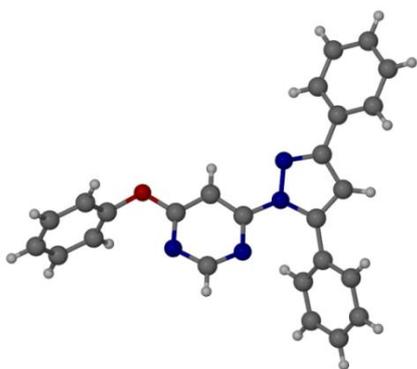


Рис. 84. Строение соединения L^3

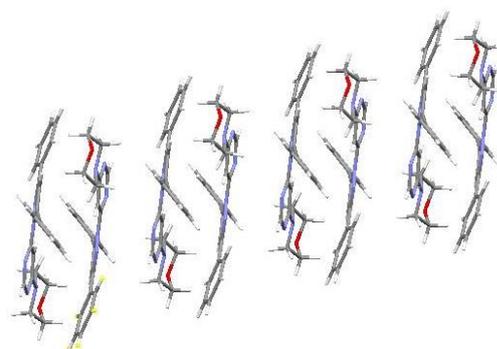


Рис. 85. Димерные ансамбли в структуре соединения L^2

Согласно данным РСА в молекулах HL^4 и HL^5 мы наблюдаем практически плоский фрагмент «пиримидиновое кольцо - гидроксифенильная группа» за счёт образования внутримолекулярных водородных связей $OH \cdots N$ (рис. 86-87). Угол между плоскостью пиримидинового кольца и плоскостью гидроксифенильной группы составляет 17.1° для HL^4 и 4.2° для HL^5 .

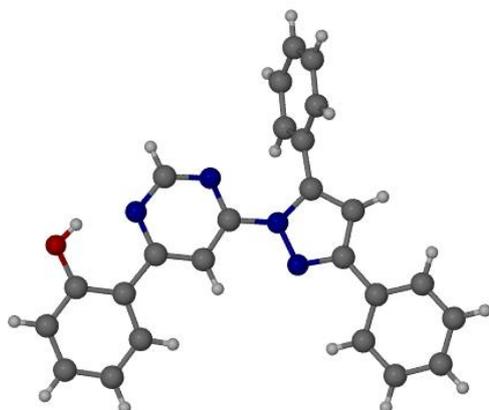


Рис. 86. Строение соединения HL^4

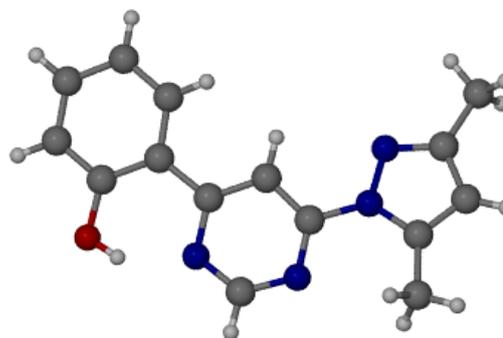


Рис. 87. Строение соединения HL^5

3.2. Комплексы меди(II) и меди(I)

3.2.1. Комплексы меди(II) и меди(I) с лигандом L¹

3.2.1.1. Комплексы галогенидов меди(II) и меди(I)

3.2.1.1.1. Синтез комплексов меди(II)

Комплексные соединения $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$, $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_6]$, $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ синтезировали взаимодействием соответствующих солей меди(II) и L¹ в этанольных растворах (схема 2) [159-160]. С целью получения моно- и бис-хелатных комплексов, $[\text{CuL}^1\text{X}_2]$ и $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{X}_2]$, при синтезе использовали мольные соотношения $\text{Cu}:\text{L}^1 = 1:1$ и $1:2$ (X = Cl, Br). При этом были выделены продукты, имеющие состав CuL^1X_2 и $\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{X}_2$, что на первый взгляд свидетельствовало о получении одноядерных молекулярных соединений. Данные РСА (раздел 3.2.1.1.3.) подтвердили, что комплексы $\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{X}_2$ (X = Cl, Br) действительно имеют одноядерное молекулярное строение – $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{X}_2]$, тогда как комплекс состава CuL^1Cl_2 согласно данным РСА оказался ионным соединением $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$.

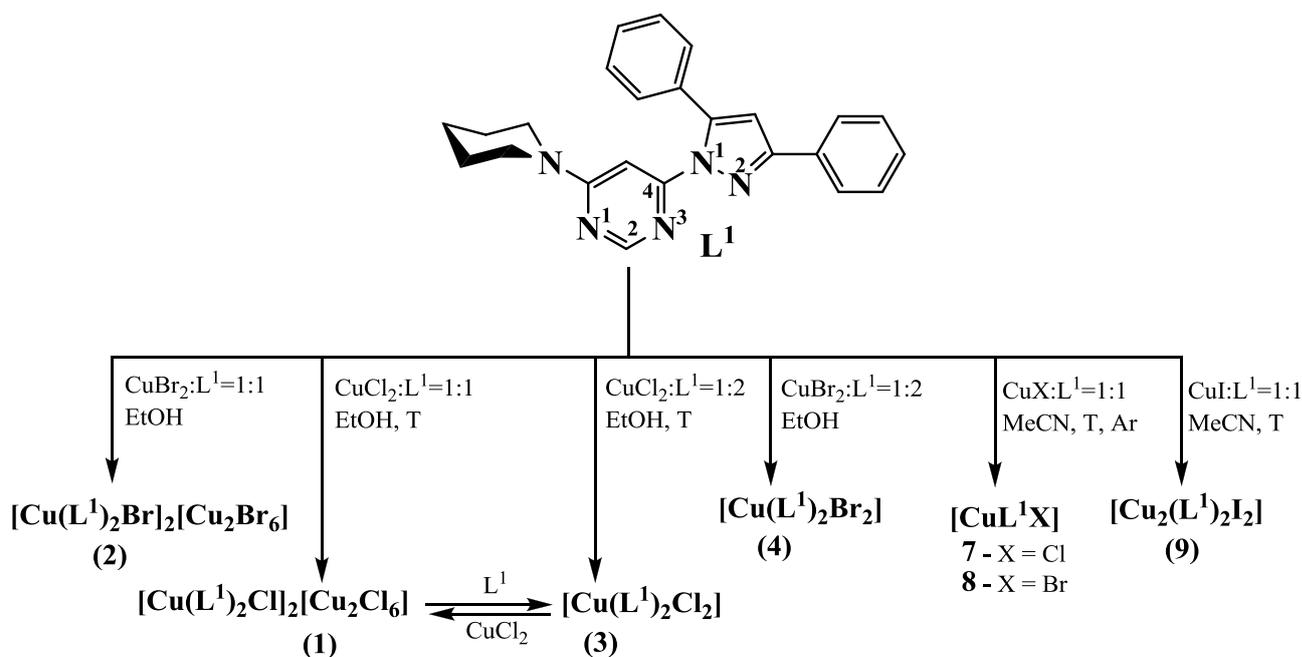


Схема 2. Синтез комплексов меди(II) и меди(I) с L¹

Показано, что комплексы $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ и $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ могут быть превращены друг в друга по их реакциям с эквивалентными количествами CuCl_2 или L¹ в этанольных растворах (схема 2). Синтез соединений $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ и $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ – комплексов хлорида меди(II) с L¹ – проводили при нагревании, синтез соединений $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_6]$ и $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ – комплексов бромиды меди(II) с L¹ – при комнатной температуре в связи с тем, что при нагревании может протекать восстановление Cu(II) до Cu(I) [44,97,115].

Комплексы растворимы в органических растворителях, устойчивы длительное время на воздухе в твёрдом состоянии. Монокристаллы комплекса

$[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ вырастают из маточного раствора, а комплекс $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ кристаллизуется из смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$ (1:1). Комплекс CuL^1Br_2 не удается закристаллизовать, поскольку в растворе он постепенно восстанавливается до смешанновалентного комплекса бромиды меди(I,II) **6b** (раздел 3.3.1.1.). Интересно, что в отличие от комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_6]$ комплекс бромиды меди(II) стехиометрии 1:2 в растворе не претерпевает никаких заметных изменений, раствор этого комплекса в смеси $\text{EtOH}/\text{CHCl}_3$ (1:1) дает кристаллы, которые по данным РСА имеют состав $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$.

3.2.1.1.2. Синтез комплексов меди(I)

Комплексные соединения $[\text{CuL}^1\text{Cl}]$ и $[\text{CuL}^1\text{Br}]$ синтезировали взаимодействием соответствующей соли меди(I) и соединения L^1 в ацетонитрильных растворах при мольном соотношении $\text{Cu}^1:\text{L}^1 = 1:1$ (схема 2) [160]. При синтезе соединения $[\text{CuL}^1\text{Br}]$ в качестве исходного медьсодержащего реагента использовали CuBr_2 , который восстанавливали до CuBr металлической медью в ацетонитриле при нагревании. В этом случае, как и при синтезе комплексов $[\text{CuL}^1\text{Cl}]$ и $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$, мольное соотношение $\text{Cu}^1:\text{L}^1$ составляло 1:1. Для предотвращения окисления $\text{Cu}(\text{I})$ до $\text{Cu}(\text{II})$ синтез соединений $[\text{CuL}^1\text{Cl}]$ и $[\text{CuL}^1\text{Br}]$ проводили в атмосфере аргона. При этом синтез комплекса $[\text{CuL}^1\text{Cl}]$ вели в присутствии восстановителя – металлической меди. В случае соединения $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$, где анионом является иодид-ион, синтез проводили на воздухе [160]. С целью исследования влияния мольного соотношения $\text{Cu}^1:\text{L}$ на состав продуктов, была предпринята попытка проведения синтеза комплекса хлорида меди(I) при мольном соотношении $\text{Cu}^1:\text{L} = 1:2$. По данным элементного анализа при этом был выделен загрязнённый продукт с составом, близким к $[\text{CuL}^1\text{Cl}]$. По данным РСА комплекс иодида меди(I) имеет молекулярное двухъядерное строение – $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ (раздел 3.2.1.1.4).

В высушенном состоянии все соединения устойчивы длительное время на воздухе. В ацетонитрильных растворах на воздухе комплексы $[\text{CuL}^1\text{Cl}]$ и $[\text{CuL}^1\text{Br}]$ неустойчивы и в течение часа окисляются, при этом растворы изменяют свою окраску с жёлтой на зелёную. В атмосфере аргона растворы $[\text{CuL}^1\text{Cl}]$ и $[\text{CuL}^1\text{Br}]$ сохраняют жёлтую окраску в течение длительного времени, что позволяет получить пригодные для проведения РСА монокристаллы этих комплексов. Монокристаллы комплекса $[\text{CuL}^1\text{Cl}]$ получали медленной кристаллизацией этого комплекса из смеси $\text{MeCN}/\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ в инертной атмосфере. Медленная кристаллизация комплекса $[\text{CuL}^1\text{Br}]$ из MeCN или из различных смесей растворителей приводит к выделению в твёрдую фазу очень мелких кристаллов, не подходящих для проведения РСА. Кристаллы этого комплекса получали медленной кристаллизацией из U-образной трубки: растворы CuBr и соединения L^1 диффундировали навстречу друг другу через слой хлороформа.

Ацетонитрильные растворы комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ устойчивы неограниченное время на воздухе. В течение недели из этих растворов вырастают жёлтые монокри-

сталлы комплекса. Фазовая чистота поликристаллических соединений $[\text{CuL}^1\text{Cl}]$, $[\text{CuL}^1\text{Br}]$, $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ подтверждена данными РФА.

3.2.1.1.3. Структура комплексов галогенидов меди(II)

Общая часть

В комплексах меди(II) молекулы L^1 координируются к атому металла бидентатно-циклическим способом атомами N^3 пиримидинового и N^2 пиразольного циклов. В структурах комплексов и соединения L^1 наблюдается несколько общих особенностей: 1) гетероароматические кольца практически плоские, 2) пиперидино-группа имеет конформацию кресла, 3) металлоциклы являются заметно несимметричными относительно связей $\text{Cu}-\text{N}$ ($\text{Cu}-\text{N}^3 \approx 1.9 \text{ \AA}$, $\text{Cu}-\text{N}^2 \approx 2.3-2.6 \text{ \AA}$). Пиразольное и пиримидиновое кольца в комплексах развёрнуты друг относительно друга таким образом, что двугранные углы $\text{N}^3-\text{C}^4-\text{N}^1-\text{N}^2$ находится в пределах $6.8-29.5^\circ$.

Строение комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$

По данным РСА комплекс $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ имеет ионное строение и состоит из комплексных катиона $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}]^+$ (рис. 88.) и аниона $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ (рис. 89). В комплексном катионе координационный узел атома меди является промежуточным между искажённой тригональной бипирамидой и искажённой квадратной пирамидой, что подтверждается значением углового структурного параметра τ для этого комплекса ($\tau = 0.40$). Параметр τ характеризует геометрию координационного узла в комплексах с КЧ = 5 и рассчитывается по формуле $\tau = (\beta - \alpha)/60$, где α и β – два самых больших угла в координационной сфере, $\tau = 1$ для тригональной бипирамиды и $\tau = 0$ для квадратной пирамиды [161].

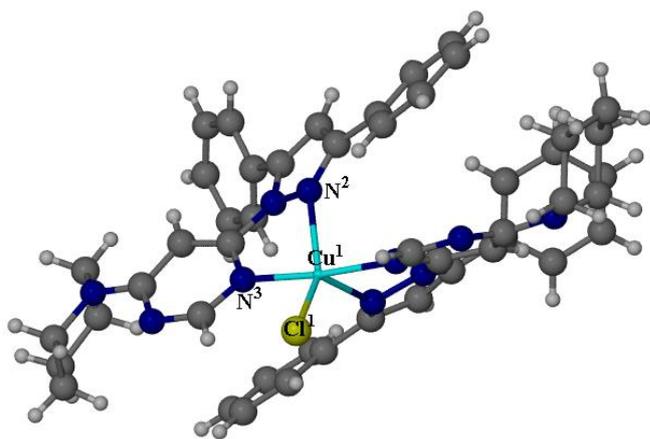


Рис. 88. Структура комплексного катиона $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}]^+$

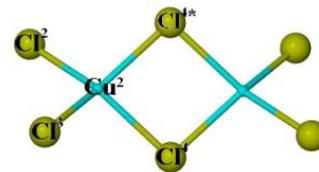


Рис. 89. Структура комплексного аниона $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$

К атому меди в комплексном катионе координированы две молекулы L^1 , что приводит к замыканию двух металлоциклов CuN_3C , и один хлорид-ион. Стоит отметить, что в металлоциклах расстояние $\text{Cu}-\text{N}^2$ (2.233 \AA) длиннее, чем расстояние $\text{Cu}-\text{N}^3$ (1.966 \AA), что, по-видимому, обусловлено наличием объёмных заместителей в пиразольном цикле молекулы L^1 . В комплексном анионе $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ (рис. 89) каждый атом

меди находится в искажённо-тетраэдрическом окружении, расстояние Cu–Cu составляет 3.387 Å.

В твёрдой фазе комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ (рис. 90) катионы образуют слои, анионы располагаются между ними. Эти слои образуются за счет парных нековалентных взаимодействий между неподелённой электронной парой и π -системой (НП– π , рис. 91).

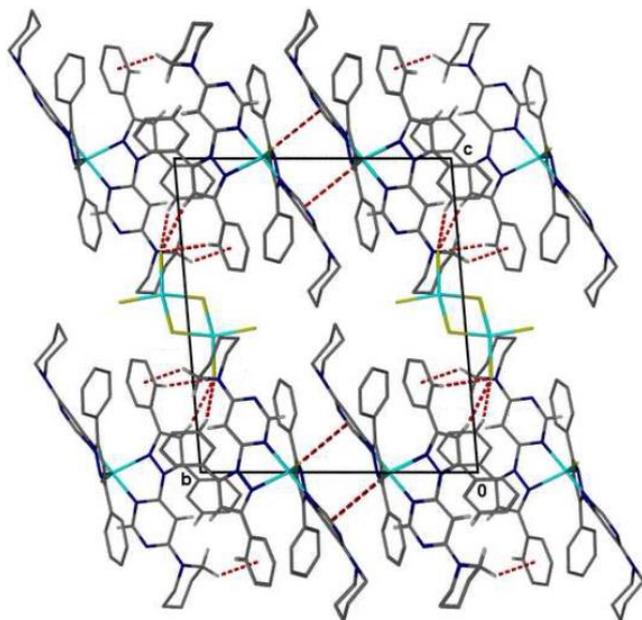


Рис. 90. Упаковка комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$

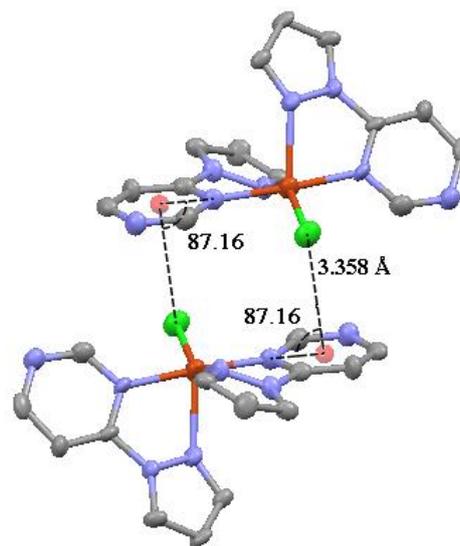


Рис. 91. Взаимодействие НП– π в комплексе $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$

В последние годы в литературе обсуждается новый тип нековалентных взаимодействий – взаимодействие неподеленной электронной пары с π -системой (НП– π взаимодействие), проявляющееся как короткий контакт между атомом - донором неподелённой пары электронов и ароматической или гетероароматической π -системой (рис. 92) [162].

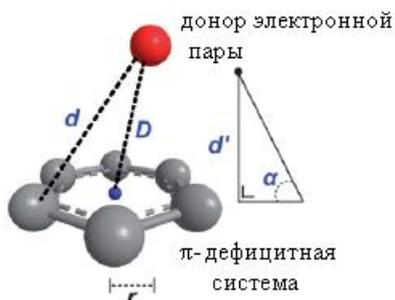


Рис. 92. Взаимодействие НП– π

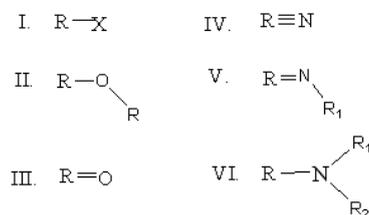


Рис. 93. Электронодонорные атомы, участвующие в НП– π взаимодействии

Первое сообщение об НП– π взаимодействии было сделано Эгли и его сотрудниками в 1995 г. [162-163]. В биомолекулах (z -ДНК) наблюдалось необычное связывающее взаимодействие между неподелённой парой атома кислорода, принадлежащему цитидиновому циклу, и электронодефицитным гуаниновым кольцом. Взаимодействие НП– π было обнаружено в молекулах координационных соединений, в системах типа

«гость-хозяин» [162,164] и в кристаллах ароматических аминокислот, в которых есть кристаллизационная вода [164].

В обзоре [162] приведена классификация взаимодействий НП– π -система по типу доноров и акцепторов неподелённой электронной пары. Электронодонорные атомы, непосредственно принимающие участие в НП– π взаимодействии были разделены на 6 групп (рис. 93). Помимо этого авторами были определены циклические π -системы, которые наиболее часто вступают во взаимодействие НП– π -система. В большинстве случаев это азотсодержащие ароматические гетероциклы, такие как пиридин, пиримидин, пиридазин и другие. Известны примеры, когда акцептором неподелённой пары электронов выступает π -система бензола [162].

НП– π взаимодействия можно разделить на три группы: сильные, средние и слабые. Слабое взаимодействие проявляется в случае, когда ван-дер-ваальсовы радиусы атома-донора НП и атомов π -системы не перекрываются. Случай сильного взаимодействия реализуется, когда расстояние между атомом-донором НП и атомами ароматического кольца меньше, чем сумма их ван-дер-ваальсовых радиусов. И если ван-дер-ваальсовы радиусы атома-донора НП не одинаково перекрываются с ван-дер-ваальсовыми радиусами атомов π -системы, говорят о среднем НП– π взаимодействии [162,164].

На рисунках 90 и 91 показаны два коротких контакта между двумя соседними комплексными катионами в соединении $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$. НП– π взаимодействие осуществляется между неподелённой парой электронов хлорид-иона, входящего в состав комплексного катиона $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}]^+$, и ароматической системой пиримидинового цикла (расстояние от атома Cl до центроида пиримидинового цикла составляет 3.358 Å, угол между атомом хлора, центроидом и пиримидиновой π -системой составляет 87.16° (рис. 91)).

По данным РФА и ИК-спектроскопии комплекс $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_6]$ изоструктурен комплексу $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$.

Строение комплексов $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$

По данным РСА комплексы $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ изоструктурны и имеют молекулярное одноядерное строение (рис. 94, 95). Координационный узел атомов меди – искажённый октаэдр CuN_6X_2 (КЧ = 4 + 2). Координированные галогенид-ионы (Br, Cl) находятся в *транс*-положении друг к другу. Длины связей Cu–N находятся в стандартных пределах для комплексов с пиразолилпиримидинами. При этом расстояние Cu–N² (2.591 Å – для $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$, 2.602 Å – для $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$) заметно длиннее, чем расстояние Cu–N³ (1.989 Å – для $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$, 1.982 Å – для $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$), и разница между этими расстояниями увеличена по сравнению с комплексом $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$. Это может быть обусловлено как наличием фенильной группы в положении 3 пиразольного кольца (т.е. в α -положении к атому N², принимающему

участие в координации), так и эффектом Яна-Теллера, что характерно для октаэдрических комплексов меди.

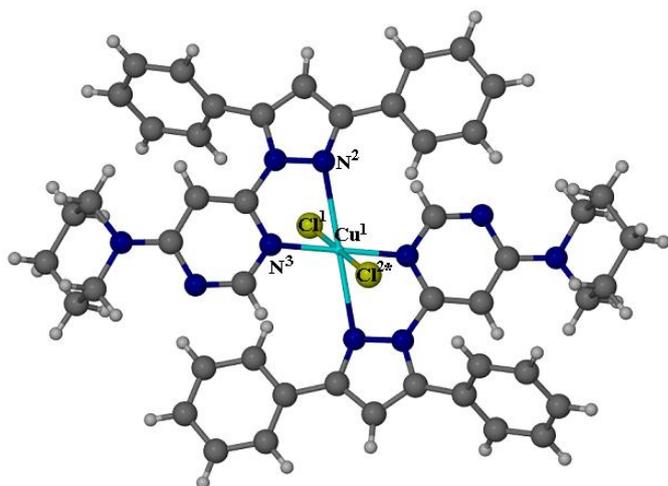


Рис. 94. Строение комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$

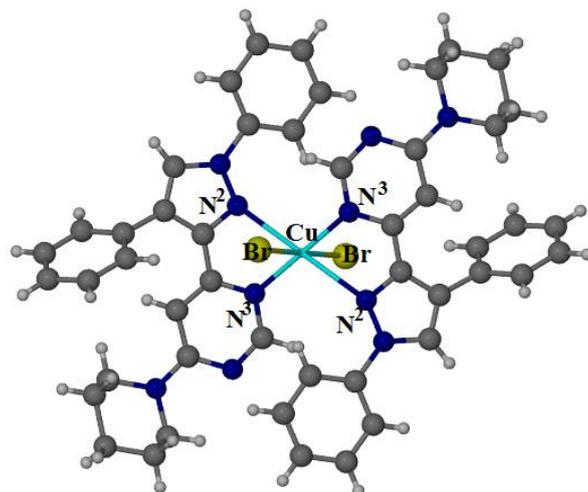


Рис. 95. Строение комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$

Оба комплекса в кристаллической структуре образуют цепочки (рис. 96) за счет парных нековалентных взаимодействий между неподелённой электронной парой атома N пиперидинового цикла и π -системой пиримидинового цикла соседних молекул комплекса. Расстояние от атома N до центра пиримидинового цикла для комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ составляет 3.211 Å, для комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ – 3.384 Å, углы между атомом азота, центроидом пиримидинового кольца и плоскостью гетероцикла равны 89.34° и 82.8 Å, соответственно (рис. 97).

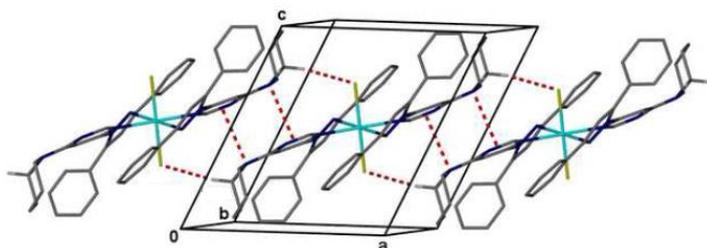


Рис. 96. Упаковка молекул комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$

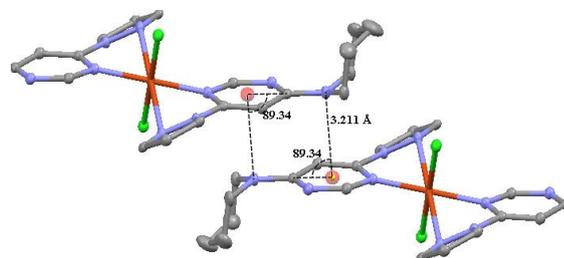


Рис. 97. Взаимодействие НП– π -система в комплексе $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$

В структуре комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ найдены водородные связи между атомами Br и атомами H пиперидино-группы ($\text{Br}\cdots\text{H}$ 2.887 Å, $\text{Br}\cdots\text{C}$ 3.884 Å).

3.2.1.1.4. Строение комплексов галогенидов меди(I)

Строение комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$

Комплекс $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ имеет молекулярное двухъядерное строение (рис. 98). К каждому атому меди координирована одна молекула L^1 и два мостиковых иодид-иона, которые соединяют атомы меди в двухъядерный фрагмент. Расстояние Cu–Cu составляет 2.586 Å, что сопоставимо с таковым в металлической меди (2.546 Å) и намного меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов для меди(I) (2.80 Å).

Координационный узел в комплексе $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ – искажённый тетраэдр, металлоциклы практически симметричны относительно связей Cu–N³ (2.063 Å) и Cu–N²

(2.149 Å). При этом металлоцикл CuN_3C не является плоским, двугранный угол $\text{N}^3\text{--C}^4\text{--N}^1\text{--N}^2$ составляет 22.26° .

В кристаллической структуре комплекса обнаружены короткие контакты $\text{C--H}\cdots\text{I}$ ($\text{I}\cdots\text{H} - 3.126 \text{ \AA}$, $\text{I}\cdots\text{C} - 4.401 \text{ \AA}$) и $\pi\text{--}\pi$ -стекинговые взаимодействия между фенильными группами соседних молекул комплекса (расстояние центрод-центроид – 3.709 \AA).

Для порошка комплекса расчётная дифрактограмма согласуется с экспериментальной, что позволяет говорить о представительности данных РСА.

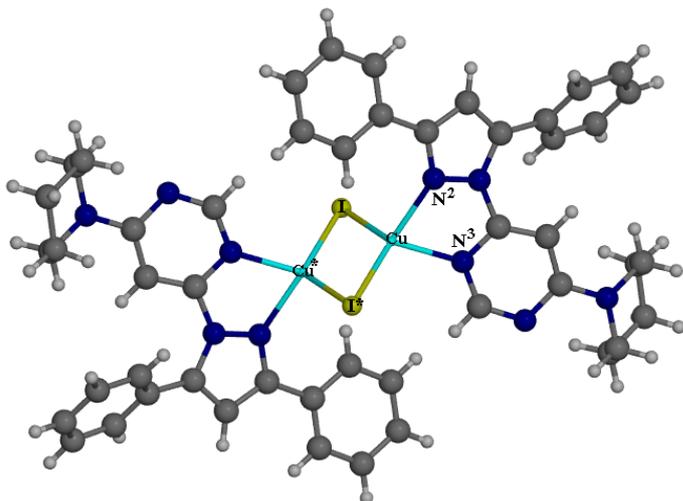


Рис. 98. Строение комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$

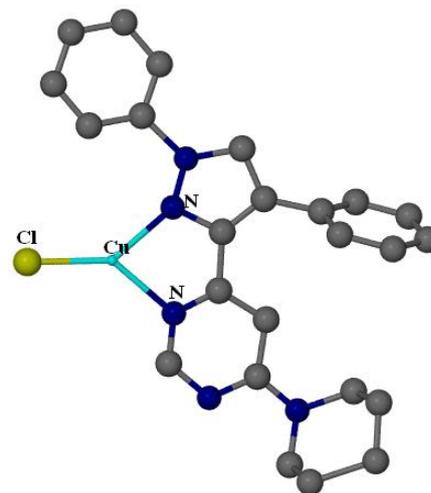


Рис. 99. Строение комплекса $[\text{CuL}^1\text{Cl}]$

Строение комплексов $[\text{CuL}^1\text{Cl}]$ и $[\text{CuL}^1\text{Br}]$

По данным РФА комплексы $[\text{CuL}^1\text{Cl}]$ и $[\text{CuL}^1\text{Br}]$ являются изоструктурными. Попытки кристаллизации комплексов $[\text{CuL}^1\text{Cl}]$ и $[\text{CuL}^1\text{Br}]$ из смеси $\text{MeCN}/\text{CHCl}_3$ в инертной атмосфере приводят к получению прозрачных жёлтых кристаллов. К сожалению качество кристаллов ни для одного из комплексов не позволило получить величину R-фактора ниже 14.0% . Тем не менее, в структурах обнаружены молекулы одноядерных комплексов $[\text{CuL}^1\text{Cl}]$ (рис. 99) и $[\text{CuL}^1\text{Br}]$.

Полученные нами данные РСА согласуются с данными ИК-спектроскопии (раздел 3.2.1.1.5.), согласно которому валентные колебания Cu--Cl и Cu--Br в этих комплексах характерны для концевых хлорид- и бромид-ионов.

3.2.1.1.5. ИК-спектры комплексов меди и соединения L^1

В спектрах комплексов $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$, $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_6]$, $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ в области $3000\text{--}3115 \text{ см}^{-1}$ найдены полосы валентных колебаний CH групп, которые смещены относительно аналогичных полос в спектре соединения L^1 (табл. 4) [159,160]. Полосы валентно-деформационных колебаний колец, $(\nu+\delta)_{\text{кольца}}$, в спектрах комплексов смещены относительно положения соответствующих полос в спектре соединения L^1 . По положению и количеству полос ИК-спектры комплексов $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ и $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_6]$ сходны, что наблюдается также для другой пары изоструктурных комплексов $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$.

В низкочастотной области спектров комплексов найдены полосы, характерные для валентных колебаний Cu–N (в области 220–300 см⁻¹) и для валентных колебаний Cu–X (X = Cl, Br) (в диапазоне 140–330 см⁻¹) (табл. 4). Полосы при 305 и 230 см⁻¹ в спектрах комплексов [Cu(L¹)₂Cl]₂[Cu₂Cl₆] и [Cu(L¹)₂Br]₂[Cu₂Br₆] соответственно относятся к колебаниям Cu–X_{мостиковый}, полосы при 327 и 250 см⁻¹ – к колебаниям Cu–X_{концевой}. Отношения частот полос $\nu(\text{M–Br})/\nu(\text{M–Cl})$ для комплексов [Cu(L¹)₂Cl]₂[Cu₂Cl₆] и [Cu(L¹)₂Br]₂[Cu₂Br₆] составляют 0.75 (Cu–X_{мостиковый}) и 0.76 (Cu–X_{концевой}), для комплексов [Cu(L¹)₂Cl₂] и [Cu(L¹)₂Br₂] – 0.73, что практически совпадает с литературными данными (0.74–0.77) [165]. Эти данные свидетельствуют о координации молекулы L¹ и галогенид-ионов к атомам меди.

Т а б л и ц а 4

Основные колебательные частоты в ИК-спектрах комплексов галогенидов Cu(II) и Cu(I) с L¹

соединение	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CH}_2)$	$(\nu+\delta)_{\text{кольца}}$	Cu–N	Cu–X
L ¹	3059, 3009	2930, 2827	1605, 1591, 1552, 1531, 1487		
1 [Cu(L ¹) ₂ Cl] ₂ [Cu ₂ Cl ₆]	3140, 3063, 3003	2932, 2854	1626, 1572, 1540	252	327, 305
2 [Cu(L ¹) ₂ Br] ₂ [Cu ₂ Br ₆]	3113, 3058, 3005	2929, 2855	1624, 1566, 1552, 1495, 1486	288, 250	250, 230
3 [Cu(L ¹) ₂ Cl ₂]	3060	2922, 2855	1620, 1561, 1546	276	303
4 [Cu(L ¹) ₂ Br ₂]	3057, 3003	2935, 2923, 2853	1618, 1562, 1547, 1504, 1485	246, 227	201
7 [CuL ¹ Cl]	3150, 3044, 3009, 2994	2935, 2919, 2886, 2853	1612, 1602, 1562, 1536, 1506, 1476	288, 276, 252	338
8 [CuL ¹ Br]	3148, 3043, 3009, 2994	2933, 2917, 2885, 2852	1611, 1601, 1561, 1536, 1506, 1475	279, 271, 252	275
9 [Cu ₂ (L ¹) ₂ I ₂]	3148, 3042, 2994	2930, 2853	1606, 1598, 1585, 1572, 1557, 1529, 1501, 1484	292, 276, 255	147

В спектрах комплексов [CuL¹Cl], [CuL¹Br], [Cu₂(L¹)₂I₂] выделены полосы колебаний CH и CH₂ групп и валентно-деформационных колебаний колец, которые смещены относительно положения соответствующих полос в спектре L¹. Стоит отметить, что положения полос колебаний в спектре соединения [CuL¹Cl] практически совпадают с положением аналогичных полос в спектре соединения [CuL¹Br], что говорит об их сходном строении. Это согласуется с данными РФА, согласно которым эти соединения изоструктурны.

В низкочастотной области ИК-спектров комплексов [CuL¹Cl] и [CuL¹Br] колебания Cu–X (X = Cl, Br) при 338, 283 см⁻¹ соответствуют колебанию концевых галогенид-ионов в комплексных соединениях, что подтверждается значением отношения $\nu(\text{M–Br})/\nu(\text{M–Cl})$, равным 0.83, близким к характерному для концевых галогенид-ионов в комплексных соединениях меди (0.74–0.77) [165]. В то же время для комплексов

$[\text{CuL}^1\text{Cl}]$ и $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ отношение $\nu(\text{M}-\text{I})/\nu(\text{M}-\text{Cl})$ составляет 0.47, что заметно меньше, чем литературное значение (0.65) для концевых хлорид- и иодид-ионов. По-видимому, это несоответствие может быть объяснено тем, что в спектре комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ полоса при 158 см^{-1} соответствует колебаниям мостиковых иодид-ионов [165]. Для проверки этого предположения, были синтезированы два известных комплекса: $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2\text{I}_2]$ и $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ [166-167]. Первый комплекс, $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2\text{I}_2]$, имеет двухъядерное строение и координированный мостиковый иодид-ион, второй комплекс, $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{PPh}_3)\text{I}]$, имеет одноядерное строение и концевой иодид-ион. В ИК-спектре одноядерного комплекса была найдена полоса $\nu(\text{Cu}-\text{I}) = 173 \text{ см}^{-1}$, тогда как в ИК-спектре двухъядерного комплекса $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2\text{I}_2]$ полоса колебания Cu-I находится значительно ниже (159 см^{-1}), что соответствует колебанию мостикового иодид-иона.

3.2.1.1.6. Магнитные моменты комплексов Cu(II)

Значения $\mu_{\text{эфф}}$ для комплексов меди(II) приведены в таблице 5. Величины $\mu_{\text{эфф}}$ близки к значению чисто спинового магнитного момента (1.73 М.Б.) для невзаимодействующих ионов Cu^{2+} со спином $S = 1/2$ и $g = 2$.

Т а б л и ц а 5

Эффективные магнитные моменты для комплексов меди(II) с L^1

комплекс	$[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$	$[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_6]$	$[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$	$[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$
$\mu_{\text{эфф}}$, М.Б.	1.80	1.81	1.80	1.80

3.2.1.1.2. Разнолигандные комплексы галогенидов меди(I) – $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$

3.2.1.1.2.1. Синтез комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$

Комплексы $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) синтезировали в две стадии (схема 3) [168]. На первой стадии проводили реакцию галогенидов меди(I) с L^1 в ацетонитрильных растворах (мольное соотношение $\text{CuX}:\text{L}^1 = 1:1$), которая приводит к образованию малорастворимых жёлтых осадков $[\text{CuL}^1\text{X}]$ и $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{X}_2]$. На второй стадии к полученным осадкам добавляли 1 эквивалент PPh_3 , что приводило к растворению ранее осаждённых комплексов и к выпадению светло-желтых комплексов состава $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$. Твёрдые образцы комплексов устойчивы на воздухе. В отличие от растворов комплексов $[\text{CuL}^1\text{X}]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), которые на воздухе зеленеют в течение нескольких часов, ацетонитрильные растворы полученных комплексов стабильны на воздухе и сохраняют жёлтую окраску. По-видимому, это связано с тем, что молекулы PPh_3 в растворе играют роль восстановителя.

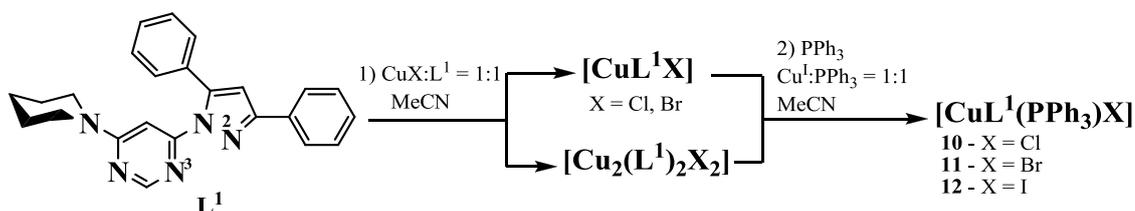


Схема 3. Синтез комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Монокристаллы комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) вырастают на следующий день из маточных растворов, в то время как кристаллизация ацетонитрильного раствора комплекса $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$ даёт только кристаллы двухъядерного комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$. Для получения монокристаллов одноядерного комплекса $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$ необходимо проводить кристаллизацию в присутствии избытка PPh_3 (мольное соотношение $\text{Cu}:\text{L}^1:\text{PPh}_3 = 1:1:2$). Фазовая чистота комплексов была подтверждена данными РФА.

3.2.1.2.2. Строение комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$

Все комплексы имеют схожее одноядерное строение $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$ (рис. 100) [168].

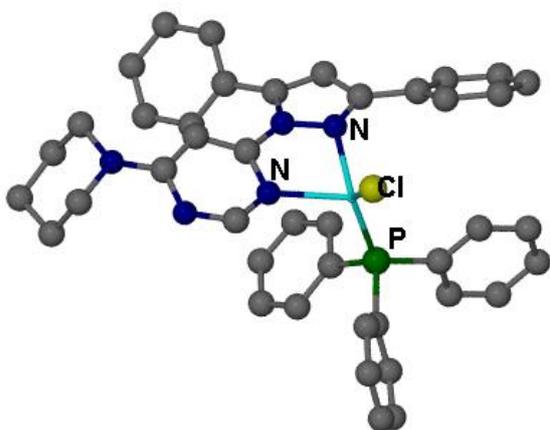


Рис. 100. Строение комплекса $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$

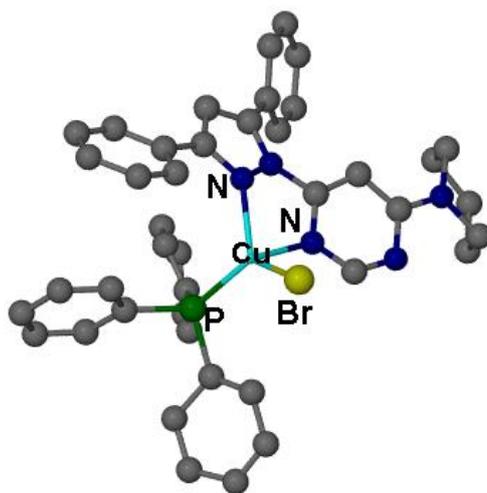


Рис. 101. Строение комплекса $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Br}]$

Комплексы $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ и $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ изоструктурны и кристаллизуются в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$. Их иодидный аналог имеет иную упаковку комплексных молекул и кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$. Атомы меди в молекулах комплексов имеют искажённо-тетраэдрическое окружение (CuN_2PX). Молекулы лиганда координируются к атому меди бидентатно-циклическим способом атомами N^3 пиримидинового и N^2 пиразольного циклов. Как результат бидентатной координации молекул L^1 замыкаются хелатные циклы CuN_3C . На геометрию координационной сферы заметно влияет координированный галогенид-ион: значение длины связи $\text{Cu}-\text{N}^2$ уменьшается в ряду Cl ($2.123(2) \text{ \AA}$) < Br ($2.113(2) \text{ \AA}$) < I ($2.090(2) \text{ \AA}$), что коррелирует с удлинением связи $\text{Cu}-\text{X}$ ($2.2752(5) \text{ \AA}$, $2.4003(4) \text{ \AA}$, $2.6024(3) \text{ \AA}$) и может быть результатом воздействия стерических факторов. В свою очередь, уменьшение длины связи $\text{Cu}-\text{N}^2$ приводит к возрастанию соответствующей

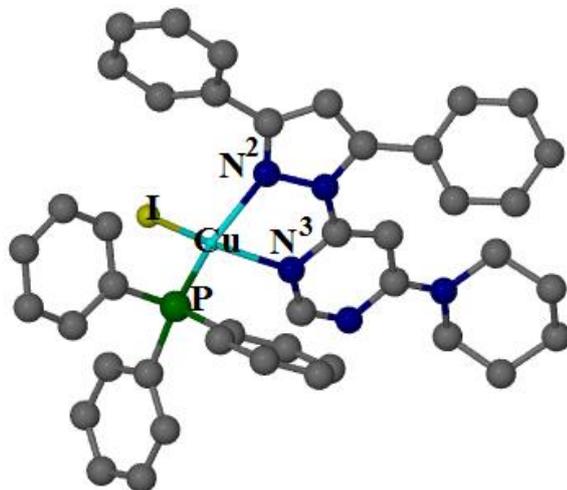


Рис. 102. Строение комплекса $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$

щих углов N^2-Cu-N^3 .

В ряду $[CuL^1(PPh_3)Cl]$, $[CuL^1(PPh_3)Br]$, $[CuL^1(PPh_3)I]$ угловое искажение координационного узла уменьшается. Эту закономерность отражает сумма валентных углов в координационной сфере атома меди (643.22° для $[CuL^1(PPh_3)Cl]$, 643.55° для $[CuL^1(PPh_3)Br]$, 646.96° для $[CuL^1(PPh_3)I]$), которая в этом ряду приближается к сумме для идеального тетраэдра – 657° .

Возможен и другой способ оценки отклонения геометрии координационного узла от идеального тетраэдра. Для правильного тетраэдра $CuABCD$ (рис. 103) сумма двугранных между плоскостями $A-Cu-B$ и $C-Cu-D$, $A-Cu-C$ и $B-Cu-D$, $B-Cu-C$ и $A-Cu-D$ равна 270° . Эта сумма для координационных узлов комплексов стремится к значению, вычисленному для идеального тетраэдра в той же последовательности (231.8° для $[CuL^1(PPh_3)Cl]$, 232.32° для $[CuL^1(PPh_3)Br]$, 237.09° для $[CuL^1(PPh_3)I]$).

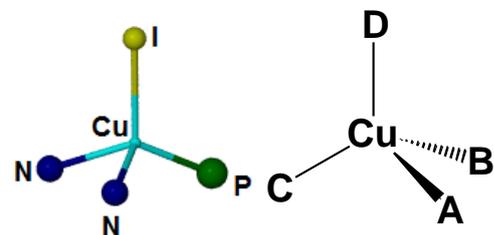


Рис. 103. Строение искажённо-тетраэдрического узла в комплексе $[CuL^1(PPh_3)I]$ и тетраэдрического узла $CuABCD$

В кристаллических структурах комплексов координированный галогенид-ион образует водородные связи с CH -группами соседних комплексных молекул. В структурах комплексов $[CuL^1(PPh_3)Cl]$ и $[CuL^1(PPh_3)Br]$ обнаружены короткие контакты между атомами азота пиримидинового и пиразольного циклов (3.350 \AA).

3.2.1.2.3. ИК-спектры комплексов $[CuL^1(PPh_3)X]$

ИК-спектры изоструктурных комплексов $[CuL^1(PPh_3)Cl]$ и $[CuL^1(PPh_3)Br]$ практически идентичны (рис. 104-106) [168]. В таблице 6 приведены основные колебательные частоты комплексов $[CuL^1(PPh_3)X]$. Полосы валентно-деформационных колебаний гетероароматических колец $(\nu + \delta)_{\text{кольца}}$ в ИК-спектрах этих комплексов смещены относительно полос в ИК-спектре соединения L^1 (табл. 6).

Т а б л и ц а 6

Основные колебательные частоты в ИК-спектрах комплексов $[CuL^1(PPh_3)X]$, соединения L^1 и PPh_3						
соединение	$\nu(CH)$	$\nu(CH_2)$	$(\nu + \delta)_{\text{кольца}}$	СРС	$\nu(Cu-N)$	$\nu(Cu-X)$
L^1	3059, 3009	2930, 2827	1591, 1552, 1531, 1487	-	-	-
10 $[CuL^1(PPh_3)Cl]$	3062, 3045, 3032, 3003	2930, 2860, 2848	1604, 1591, 1555, 1536, 1504, 1487	521, 509, 493	282, 261 (смешана с $Cu-Cl$)	261 (смешана с $Cu-N$)
11 $[CuL^1(PPh_3)Br]$	3059, 3043, 3030, 3002	2928, 2860, 2849	1602, 1573, 1554, 1536, 1503, 1462	521, 509, 491	281, 257	204
12 $[CuL^1(PPh_3)I]$	3060, 3041, 3029, 3015, 2999, 2987	2924, 2853	1605, 1598, 1566, 1537, 1500, 1481	522, 505, 492	271, 255	150
PPh_3			1582, 1480	545, 515, 500	-	-

В низкочастотной области ИК-спектров комплексов найдены колебания Cu-N и Cu-X. В совокупности эти факты свидетельствуют о координации молекул L^1 и галогенид-ионов к атомам меди. В области $530-450\text{ cm}^{-1}$ найдены колебания C-P-C, которые можно отнести к координированным молекулам PPh_3 . Интересно, что полосы колебаний Cu-N смещаются в низкочастотную область в ряду $[CuL^1(PPh_3)Cl]$, $[CuL^1(PPh_3)Br]$, $[CuL^1(PPh_3)I]$ (табл. 6, рис. 106), что говорит о некотором ослаблении связи Cu-N. Эта тенденция противоположна ожидаемой из структурных данных, поскольку длина связи Cu-N уменьшается в том же порядке. Этот низкочастотный сдвиг в ИК-спектрах коррелирует с возрастанием π -акцепторной способности галогенид-ионов ($Cl < Br < I$) и может отражать ослабление дативной связи $Cu-L^1$. Следует отметить, что тенденция понижения частот колебаний в ряду $[CuL^1(PPh_3)Cl] < [CuL^1(PPh_3)Br] < [CuL^1(PPh_3)I]$ заметна и для высокочастотных осцилляторов (CH_2 - и CH -группы, гетероароматические кольца, рис. 104-105).

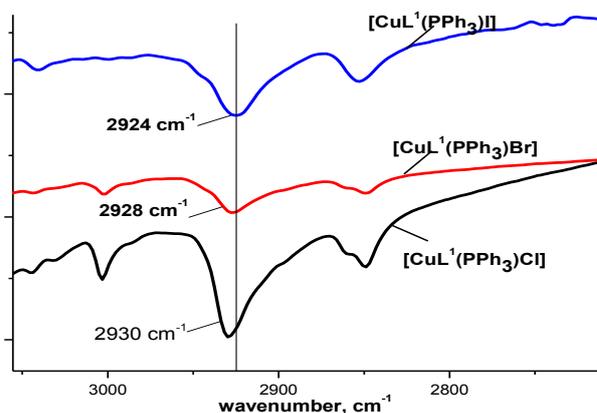


Рис. 104. Область колебаний CH - и CH_2 -групп

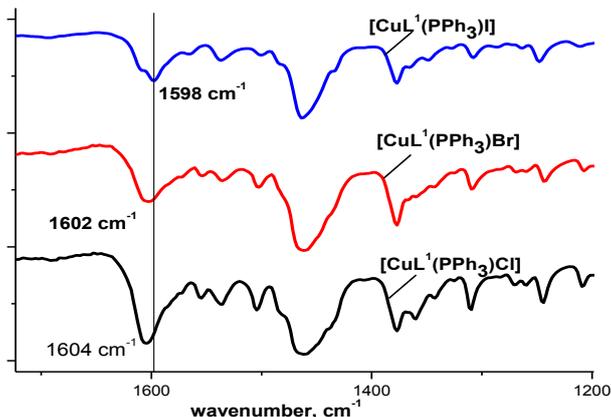


Рис. 105. область колебаний гетероароматических колец

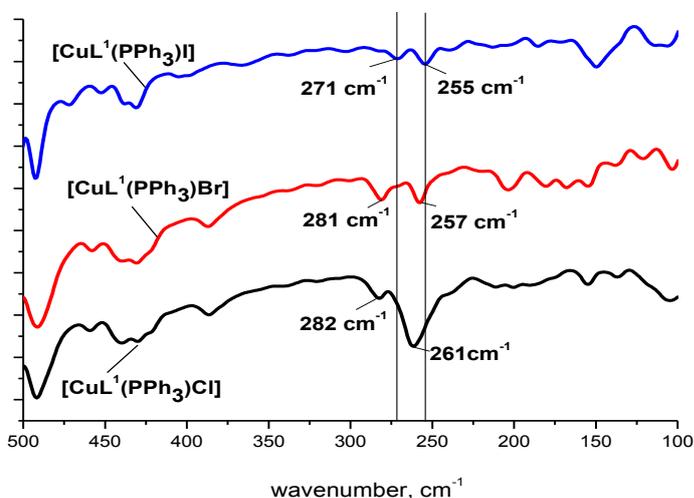


Рис. 106. Область валентных колебаний Cu-N и Cu-X ($X = Cl, Br, I$)

3.2.1.3. Комплексы тетрафторбората меди(II) и меди(I)

3.2.1.3.1. Синтез комплексов тетрафторбората меди(II) и меди(I)

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 (схема 4) [169]. С целью изучения влияния мольного соотношения $\text{M}:\text{L}^1$ на состав продуктов при синтезе использовали мольные соотношения – $\text{M}:\text{L}^1 = 1:1$ и $1:2$. При этом в обоих случаях, независимо от соотношения $\text{M}:\text{L}^1$, был выделен комплекс стехиометрии $\text{M}:\text{L}^1 = 1:2$ – $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (13), что подтверждается данными РСА и ИК-спектроскопии. Интересно, что анион BF_4^- , которой обычно рассматривается как некоординирующийся или слабо координирующийся ион [170-172], в полученном нами комплексе координирован к атому меди (разделы 3.2.1.3.3. и 3.2.1.3.4.).

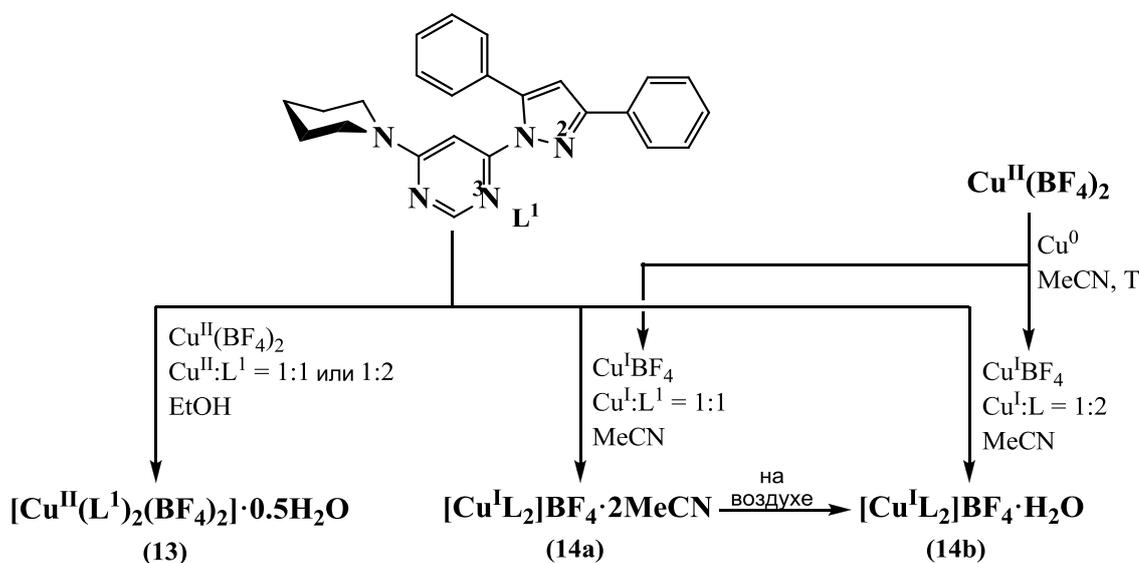


Схема 4. Синтез комплексов тетрафторбората меди(II) и меди(I) с L^1

Комплексы меди(I) – $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^1)_2]\text{BF}_4 \cdot 2\text{MeCN}$ и $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^1)_2]\text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – синтезировали в две стадии. Для предотвращения окисления $\text{Cu}(\text{I})$ до $\text{Cu}(\text{II})$ синтезы проводили в атмосфере аргона. На первой стадии проводили реакцию восстановления $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2(\text{solv})$ металлической медью в MeCN , получая при этом ацетонитрильный раствор $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{BF}_4)$. На второй стадии осуществляли реакцию между $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{BF}_4)_{\text{solv}}$ и L^1 в ацетонитриле. Альтернативным путём получения комплексов $\text{Cu}(\text{I})$ может быть реакция между $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2(\text{solv})$ и L^1 в присутствии восстановителя – Cu^0 – в MeCN . Интересно, что выбранное вначале мольное соотношение $\text{M}:\text{L}^1 = 1:1$ приводит к получению монокристаллов стехиометрии $1:2$ – $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^1)_2]\text{BF}_4 \cdot 2\text{MeCN}$. Таким образом, учитывая полученный результат, для синтеза порошка этого комплекса меди(I) мы проводили реакцию между $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{BF}_4)_{\text{solv}}$ и L^1 в MeCN при мольном соотношении $\text{M}:\text{L}^1 = 1:2$. Оранжевые монокристаллы $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^1)_2]\text{BF}_4 \cdot 2\text{MeCN}$ неустойчивы на воздухе, и в течение нескольких дней растрескиваются, мутнеют и превращаются в жёлтый порошок $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^1)_2]\text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (схема 4). Это происходит вследствие потери молекул MeCN и включения молекул H_2O . Элементный анализ и ИК-спектры для продукта растрескивания оранжевых монокристал-

лов $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}_2]\text{BF}_4 \cdot 2\text{MeCN}$ и комплекса $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}_2]\text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ идентичны. Это позволяет предположить, что строение комплексной молекулы в соединениях **14a** и **14b** подобно.

Несмотря на то, что все комплексы имеют одинаковое соотношение $\text{Cu}:\text{L}^1 = 1:2$, в комплексе $\text{Cu}(\text{II})$ анионы BF_4^- координированы к атому меди, и структура этого соединения по данным РСА является молекулярной, тогда как комплексы $\text{Cu}(\text{I})$ имеют ионное строение, и анионы BF_4^- не координированы к атомам меди. Это можно объяснить, во-первых тем, что относительно небольшой анион BF_4^- не может осадить большой катион $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)_2]^{2+}$ с образованием ионного комплекса $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)_2](\text{BF}_4)_2$, и во-вторых тем что, катион Cu^{2+} по сравнению с катионом Cu^+ является более жёсткой кислотой по Пирсону и вследствие этого Cu^{2+} предпочтительнее координирует к себе BF_4^- по сравнению с Cu^+ .

3.2.1.3.2. Строение комплексов тетрафторбората меди(II) и меди(I)

По данным РСА комплекс $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^1)_2]\text{BF}_4 \cdot 2\text{MeCN}$ имеет ионное одноядерное строение (рис. 107), тогда как комплекс $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ является молекулярным соединением (рис. 108). Элементарная ячейка комплекса **13** содержит два независимых атома меди – $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$. Молекула L^1 в обоих комплексах координируется бидентатно-циклическим способом атомами N^2 пиразольного и N^3 пиримидинового циклов, причём наблюдается такая же зависимость, что и в других комплексах меди(II) с L^1 – в координационном узле расстояние $\text{Cu}-\text{N}^2$ длиннее, чем расстояние $\text{Cu}-\text{N}^3$. Координация двух молекул лиганда L^1 приводит к замыканию двух неплоских металлоциклов CuCN_3 . Пиразольное и пиримидиновое кольца практически плоские. Углы между этими кольцами для комплекса **13** составляют 5.9 и 13.6° ($[\text{Cu}(1)(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2]$) и 4.6 и 11.1° ($[\text{Cu}(2)(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2]$), тогда как для комплекса **14a** – 16.7° . Пиперидино-группа имеет конформацию кресла, во фрагменте $[\text{Cu}(1)(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2]$ комплекса **13** она разупорядочена.

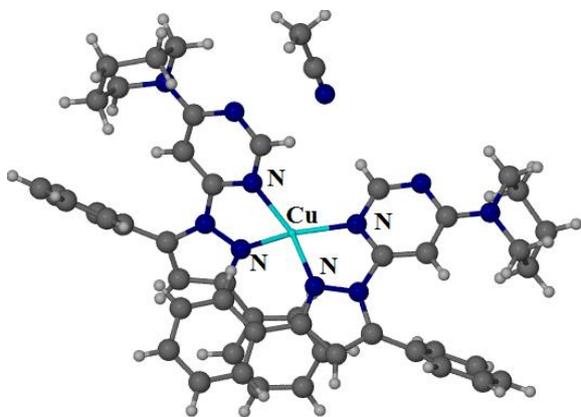


Рис. 107. Строение комплексного катиона $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^1)_2]^+$ в комплексе $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^1)_2]\text{BF}_4 \cdot 2\text{MeCN}$

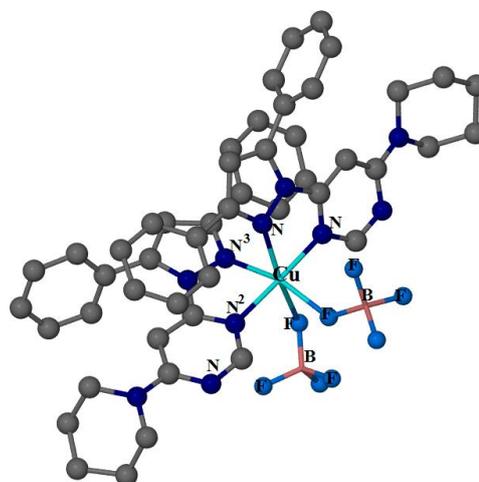


Рис. 108. Строение комплекса $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (атомы Н удалены)

Координационное окружение каждого из атомов меди ($\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$) в комплексе **13** – искажённый октаэдр CuN_4F_2 (рис. 108). Кристаллическая структура комплекса **13**

построена из молекул $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2(\text{BF}_4)_2]$ и молекул некоординированной воды. Интересная особенность структуры этого комплекса – это координация аниона BF_4^- , который обычно известен как некоординирующийся или слабокоординирующийся ион. Согласно Кембриджской базе структурных данных из 1329 кристаллических структур комплексов тетрафтороборатов Cu(I) и Cu(II) только 93 структуры содержат координированный ион BF_4^- . Для координированных ионов BF_4^- расстояния Cu–F(BF₃) лежат в интервале 2.012 – 2.847 Å (рис. 109). Среди этих соединений только 4 комплекса Cu(II) имеют расстояние Cu–F меньше 2.3 Å. В структуре полученного нами комплекса **13** в обоих фрагментах, $[\text{Cu}(1)(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2]$ и $[\text{Cu}(2)(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2]$, мы наблюдаем координированный ион BF_4^- с расстояниями Cu–F(BF₃), равными 1.964(2) Å для $[\text{Cu}(1)(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2]$ и 2.000(2) Å для $[\text{Cu}(2)(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2]$. Таким образом, наблюдаемые расстояния Cu–F(BF₃) в комплексе **13** является самым коротким для комплексов меди с тетрафтороборат-ионом. Второй анион BF_4^- в комплексе **13** можно рассматривать как слабокоординированный, расстояния Cu–F(BF₃) составляют 2.905(2) Å для $[\text{Cu}(1)(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2]$ и 2.737(2) Å для $[\text{Cu}(2)(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2]$.

В структуре комплекса **13** можно отметить π-π-стекинг-взаимодействие между фенильными кольцами соседних молекул комплекса (расстояние центроид-центроид – 3.585 Å, расстояние между плоскостями, в которых лежат фенильные кольца, – 3.233 Å).

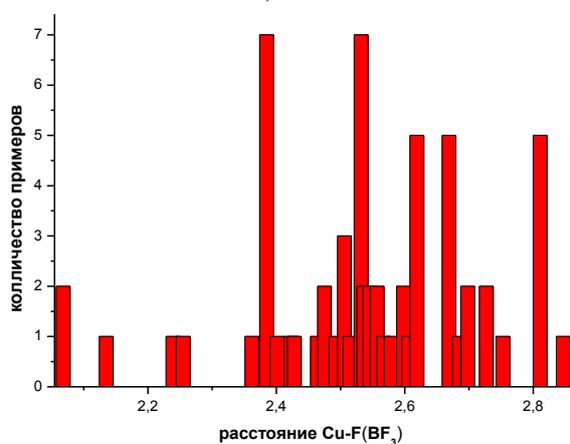


Рис. 109. Статистика по связям Cu–F(BF₃)

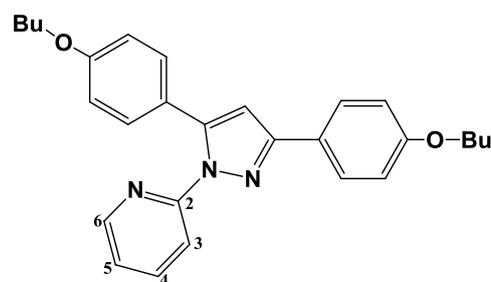


Рис. 110. 2-(3,5-бис(бутоксифенил)-1H-пиразол-1-ил)пиридин

Кристаллическая структура комплекса меди(I), $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^1)_2]\text{BF}_4 \cdot 2\text{MeCN}$, построена из ионов $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^1)_2]^+$ и BF_4^- и некоординированных молекул MeCN. Координационный узел в этом комплексе – искажённый тетраэдр CuN_4 (рис. 107).

3.2.1.3.3. Координация иона BF_4^- в комплексе $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

Интересный момент, касающийся структуры комплекса $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, связан с координацией иона BF_4^- . В соответствии с индексами координационных способностей (coordinating ability indices, a^{TM}) молекул и ионов предложенных Диасом-Торресом и Альваресом [173], анион BF_4^- (a^{TM} равен – 1.1) является одним из самых плохо координирующихся лигандов. Этот индекс, рассчитанный для комплексов

меди(II) с BF_4^- , равен – 1.1, что означает, что координационная способность BF_4^- по отношению к Cu(II) практически такая же, как и по отношению к другими переходными металлами. Несмотря на это, начиная нашу работу, мы ожидали получить комплекс Cu(II) с координированным тетрафтороборат-анионом. Мы полагали, что анион BF_4^- слишком маленький, что бы осадить большой катион $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)_2]^{2+}$ с образованием ионного комплекса $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)_2](\text{BF}_4)_2$ вместо комплекса $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2]$, имеющего молекулярное строение. Наше предположение оказалось верно, и мы выделили комплекс $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ с самыми короткими расстояниями Cu–F(BF_3) (1.964(2) и 2.000(2) Å) для комплексов меди с тетрафтороборат-анионом. Таким образом, в данном случае анион BF_4^- может считаться нормально координированным, а не слабокоординированным (semi-coordination). Также стоит заметить, что даже при наличии в реакционной смеси молекул воды (из 96%-ного EtOH и из $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), в полученном комплексе мы наблюдаем координацию BF_4^- , а молекулы H_2O , согласно данным РСА, находятся во внешней координационной сфере. Этот факт говорит о том, что присутствие небольшого количества воды не мешает координации аниона BF_4^- .

Интересно и то, что короткое расстояние Cu–F(BF_3) (2.068 Å), которое было самым коротким до получения нашего комплекса $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, было обнаружено в комплексе тетрафторобората меди(II) с 2-(3,5-бис(бутоксифенил)-1H-пиразол-1-ил)пиридином (рис. 110), который имеет определённое сходство с соединением L^1 [174]. В обоих случаях пиразольное кольцо содержит два объёмных заместителя и, с другой стороны, в положениях C^6 пиридинового и C^2 пиримидинового колец заместители отсутствуют, т.е. в α -положении по отношению к аза-атому N^1 . По-видимому, использование подобных лигандов для синтеза комплексов тетрафторобората Cu(II) может приводить к координации иона BF_4^- и образованию короткой координационной связи Cu–F(BF_3).

Таким образом, наш результат и результат Кано [174] показали, что анион BF_4^- может выступать в качестве "нормально" координирующегося лиганда.

3.2.1.3.4. ИК-спектры комплексов тетрафторобората меди(II) и меди(I)

В таблице 7 приведены основные колебательные частоты в ИК-спектрах соединения L^1 и комплексов $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2]\text{BF}_4 \cdot 2\text{MeCN}$ и $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2]\text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Полосы валентно-деформационных колебаний гетероароматических колец смещены относительно их положения в ИК-спектре соединения L^1 . В низкочастотной области ИК-спектров комплексов **13** и **14b** были выделены полосы отвечающие колебаниям связей Cu–N, что свидетельствует о координации молекул L^1 к атомам меди в соединениях **13** и **14b**.

В ИК-спектре соединения **13** полосы колебаний тетрафтороборат-аниона, ν_3 и ν_4 , расщеплены на несколько полос (табл. 7). Этот факт свидетельствует о том, что в соединении $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ион BF_4^- действительно координирован к атому Cu

атомом F, вследствие чего его симметрия понижается, и мы видим расщепление полос ν_3 и ν_4 . Понижение симметрии иона BF_4^- в комплексе **13** также видно и в структуре этого соединения – три связи B-F практически одинакова, а четвёртая связь B-F заметно отличается от остальных (1.393, 1.380, 1.404 и 1.471 Å). В сравнении с ИК-спектром комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в ИК-спектрах комплексов $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2]\text{BF}_4 \cdot 2\text{MeCN}$ и $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2]\text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которые согласно данным РСА имеют некоординированный тетрафтороборат-ион, наблюдаются нерасщеплённые полосы колебаний ν_3 и ν_4 (табл. 7).

Т а б л и ц а 7

Основные колебательные частоты в ИК-спектрах комплексов тетрафторобората меди(II) и меди(I) с L^1				
соединение	$(\nu+\delta)_{\text{ring}}$	$\nu_3(\text{B-F})$	$\nu_4(\text{B-F})$	$\nu(\text{Cu-N})$
L^1	1605, 1591, 1531, 1552, 1487	-	-	-
13 $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	1625, 1568, 1554, 1504, 1486	984, 1043, 1092	534, 521	252, 290
14a $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2]\text{BF}_4 \cdot 2\text{MeCN}$	1615, 1542, 1503, 1485	1054	531	-
14b $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2]\text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1616, 1544, 1503, 1486	1063	526	275, 257

В высокочастотной области ИК-спектров комплексов **13** и **14b** ($3580\text{-}3450\text{ см}^{-1}$) найдены полосы соответствующие колебанию $\nu(\text{OH})$, которые можно отнести к колебаниям некоординированных молекул H_2O .

ИК-спектр свежеприготовленного образца комплекса **14a** содержит полосу колебаний связи $\text{C}\equiv\text{N}$ (2248 см^{-1}), которую можно отнести к колебанию некоординированной молекулы MeCN в этом комплексе. ИК-спектры комплекса **14b** и продукта выветривания оранжевых кристаллов комплекса **14a** практически идентичны, что говорит о том, что на воздухе молекулы комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2]\text{BF}_4 \cdot 2\text{MeCN}$ теряют молекулы некоординированного MeCN , включая при этом молекулы H_2O , и превращаются в комплекс $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2]\text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3.2.1.4. Комплекс тиоцианата меди(I)

3.2.1.4.1. Синтез тиоцианата меди(I)

Комплекс $[\text{CuL}^1\text{SCN}]_n$ был получен по реакции ацетонитрильной суспензии CuSCN и ацетонитрильного раствора L^1 (молярное соотношение $\text{Cu}:\text{L}^1 = 1:2$) [175]. При проведении этой реакции необходим избыток соединения L^1 в реакционной смеси. Это связано с тем, что соль CuSCN нерастворима в ацетонитриле и при синтезе с молярным соотношением реагентов $\text{Cu}:\text{L}^1 = 1:1$ в твёрдую фазу выделяется смесь комплекса $[\text{CuL}^1\text{SCN}]_n$ и нерастворившегося CuSCN . Полученный комплекс малорастворим в органических растворителях (CHCl_3 , MeCN), в поликристаллическом состоянии устойчив на воздухе длительное время.

Вследствие низкой растворимости комплекса $[\text{CuL}^1\text{SCN}]_n$ монокристаллы получали в U-образной трубке следующим образом. В качестве исходного медьсодержащего реагента использовался раствор CuSCN с трёхкратным избытком KSCN , так как присутствие ионов SCN^- в растворе заметно увеличивает растворимость тиоцианата ме-

ди(I) в ацетонитриле. Промежуточным слоем в U-образной служил CHCl_3 . С одной стороны трубки заливали раствор соли меди(I) в ацетонитриле, с другой – раствор L^1 в ацетонитриле при примерно равных концентрациях. Оранжевые кристаллы выросли в течение недели.

3.2.1.4.2. Структура комплекса тиоцианата меди(I)

По данным РСА комплекс $[\text{CuL}^1\text{SCN}]_n$ имеет полимерное строение и состоит из цепочек $[\text{CuL}^1\text{SCN}]_n$ (рис. 111). К каждому атому Cu бидентатно-циклическим способом координирована одна молекула L^1 и два иона SCN^- . Для тиоцианата-иона наблюдается амбидентатная координация, приводящая к связыванию атомов Cu в бесконечные цепочки. Координационный узел атома меди – искажённый тетраэдр CuN_3S .

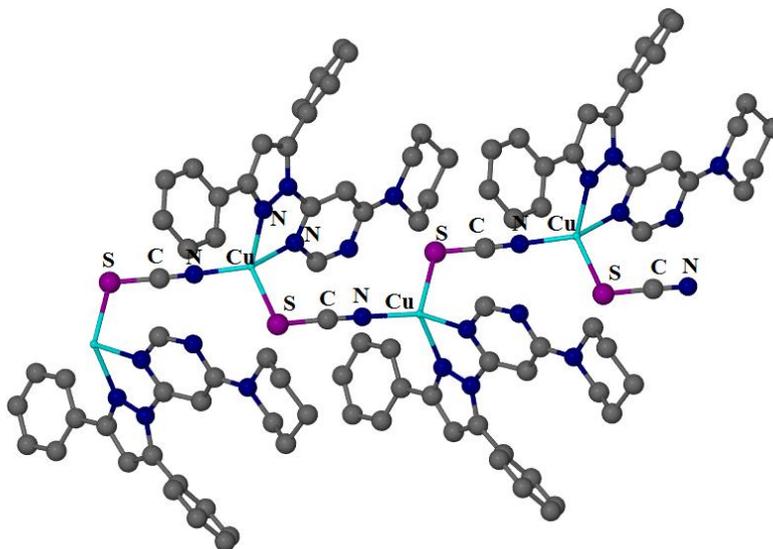


Рис. 111. Структура полимерной цепочки комплекса $[\text{CuL}^1\text{SCN}]_n$

3.2.1.4.3. ИК-спектр комплекса тиоцианата меди(I)

В таблице 8 приведены основные колебательные частоты в ИК-спектре комплекса $[\text{CuL}^1\text{SCN}]_n$. Колебания CH - и CH_2 -групп, а также колебания ароматических и гетероароматических колец в ИК-спектре комплекса смещены относительно соответствующих полос в ИК-спектре соединения L^1 . Кроме этого о координации соединения L^1 к атому Cu свидетельствует присутствие полос колебаний Cu-N в спектре комплекса.

В области средних частот в ИК-спектре комплекса $[\text{CuL}^1\text{SCN}]_n$ выделена интенсивная полоса при 2112 см^{-1} , соответствующая колебанию $\nu(\text{CN})$ в ионе SCN^- . Причём, согласно [165], колебание с частотой выше 2100 см^{-1} отвечает мостиковой координации тиоцианат-иона, что согласуется с данными РСА (см. выше).

Т а б л и ц а 8

Основные колебательные частоты в ИК-спектрах комплекса $[\text{CuL}^1\text{SCN}]_n$, L^1 и KSCN

соединение	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{CN})$	$(\nu+\delta)_{\text{кольца}}$	$\nu(\text{Cu-N})$
L^1	3059, 3009	2930, 2827	-	1605, 1591, 1552, 1531, 1487	-
15 $[\text{CuL}^1\text{SCN}]_n$	3087, 3057	2997, 2919, 2851	2112	1604, 1564, 1534, 1500, 1485	280, 263
KSCN	-	-	2053		

3.2.1.5. Фотолюминесцентные свойства комплексов меди(I) с лигандом L¹

Качественная проверка люминесцентных свойств комплексов меди позволила выделить группу соединений – комплексов меди(I) – обладающих свечением при облучении их УФ-светом ($\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$). Комплексы обладают жёлто-зелёным, жёлтым или оранжевым свечением в зависимости от состава, соединение L¹ обладает синим свечением (рис. 112-113) [160,168-169]. Визуальная оценка яркости свечения позволила расположить комплексы в следующие ряды по возрастанию данной характеристики: $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{SCN}]_n \approx [\text{Cu}(\text{L}^1)_2](\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O} < [\text{CuL}^1\text{Cl}] < [\text{CuL}^1\text{Br}] < [\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$, $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Cl}] < [\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Br}] < [\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$. Эти соединения были использованы для записи спектров возбуждения и эмиссии.



Рис. 112. Свечение соединения L¹ и комплексов $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{SCN}]_n \approx [\text{Cu}(\text{L}^1)_2](\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O} < [\text{CuL}^1\text{Cl}] < [\text{CuL}^1\text{Br}] < [\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$



Рис. 113. Свечение комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Cl}] < [\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Br}] < [\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$

Для комплексов $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Cl}]$, $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Br}]$, $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ и соединения L¹ были получены спектры возбуждения и эмиссии (рис. 114-116). Для выбора оптимальной длины волны для записи спектров фотолюминесценции были записаны спектры возбуждения соединения L¹ и комплексов меди(I). Запись всех спектров проводили в одинаковых условиях при комнатной температуре при напряжении 500 В на спектрометре Cary Eclipse (Varian). В спектре возбуждения соединения L¹ максимум находится около 320 нм, в спектре возбуждения комплексов наблюдаются два максимума – около 350 нм и 450–480 нм. Поэтому для записи спектра эмиссии соединения L¹ использовали $\lambda_{\text{возб}} = 320 \text{ нм}$, 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 L¹ ($\lambda_{\text{max}} = 402 \text{ нм}$) 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. 117).

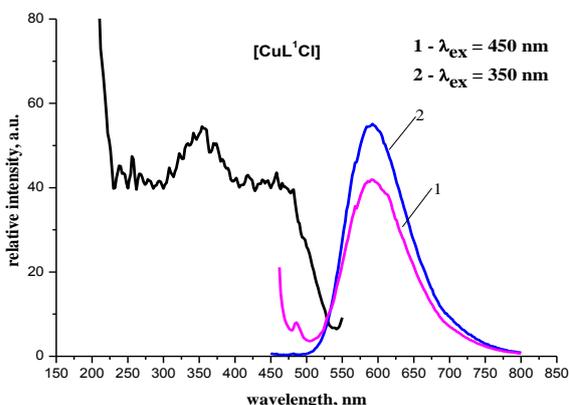


Рис. 114. Спектры возбуждения и эмиссии комплекса $[\text{CuL}^1\text{Cl}]$

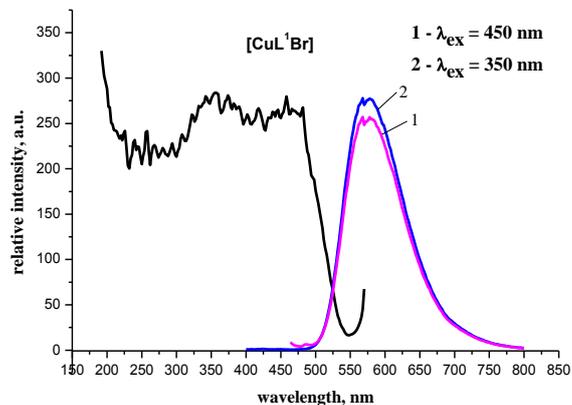


Рис. 115. Спектры возбуждения и эмиссии комплекса $[\text{CuL}^1\text{Br}]$

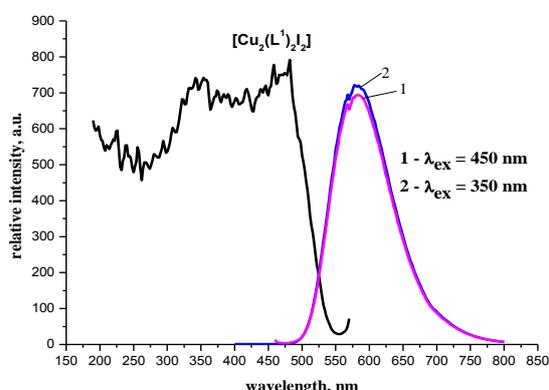


Рис. 116. Спектры возбуждения и эмиссии комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$

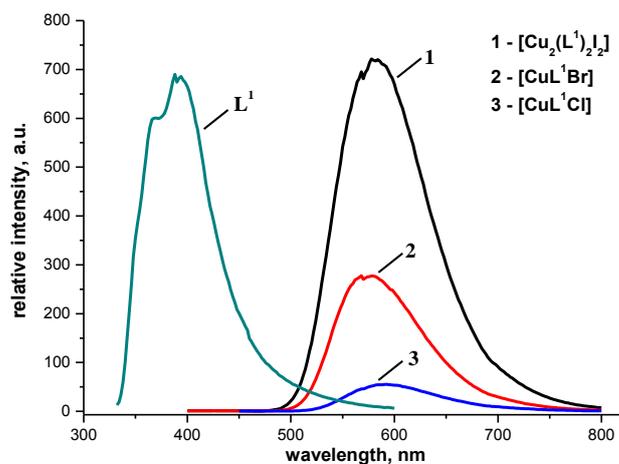


Рис. 117. Спектры ФЛ комплексов $[\text{CuL}^1\text{X}]$, $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ и соединения L^1

На рисунках 118-120 представлены спектры возбуждения и эмиссии серии комплексов меди(I) с L^1 и PPh_3 – $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$, $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Br}]$, $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$. В спектрах возбуждения комплексов наблюдается два максимума – при 350 нм и 450 нм. Для корректного сравнения относительных интенсивностей ФЛ комплексов запись спектров проводили в одинаковых условиях: $T = 300 \text{ K}$, $V = 450 \text{ V}$, $\lambda_{\text{макс}} = 450 \text{ nm}$ (рис. 121). В целом закономерности, обнаруженные для серии $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{X}]$, $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Br}]$, $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$, в спектрах ФЛ сохраняются и для серии $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$. Максимумы в спектрах комплексов смещены в длинноволновую область относительно максимума в спектре соединения L^1 , и прослеживается та же 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 $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$, $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Br}]$, $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$.

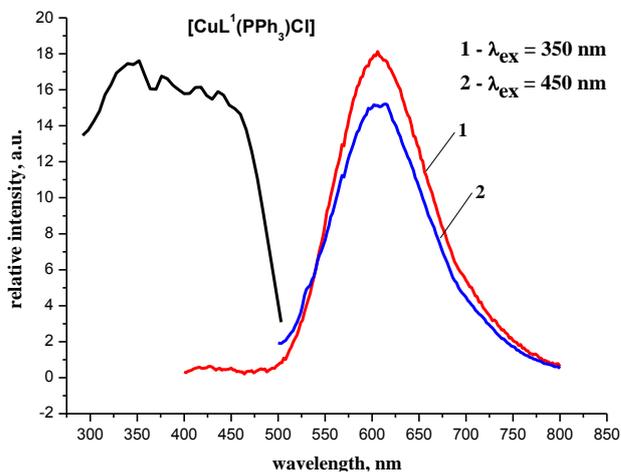


Рис. 118. Спектры возбуждения и эмиссии комплекса $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$

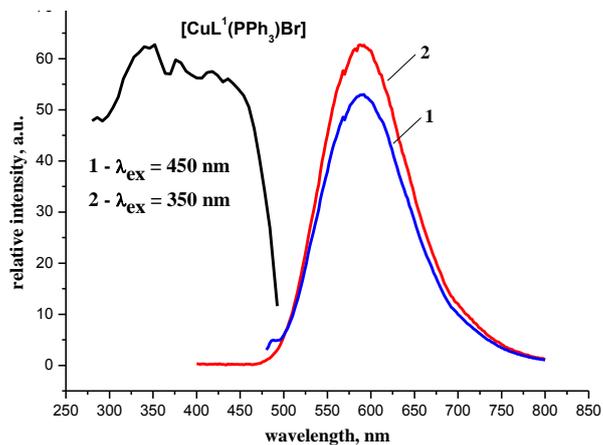


Рис. 119. Спектры возбуждения и эмиссии комплекса $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Br}]$

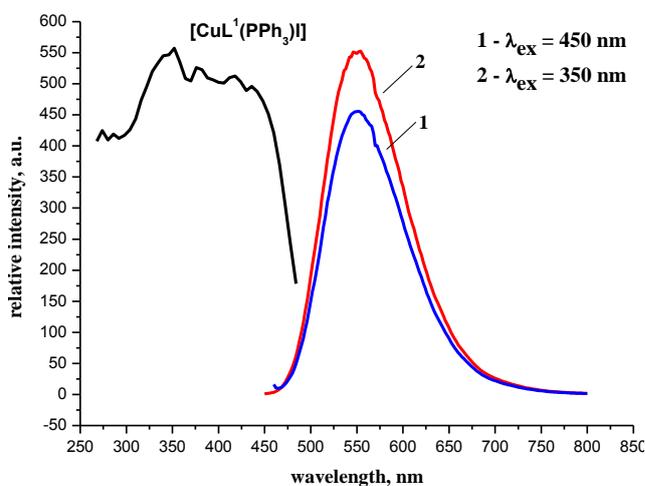


Рис. 120. Спектры возбуждения и эмиссии комплекса $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$

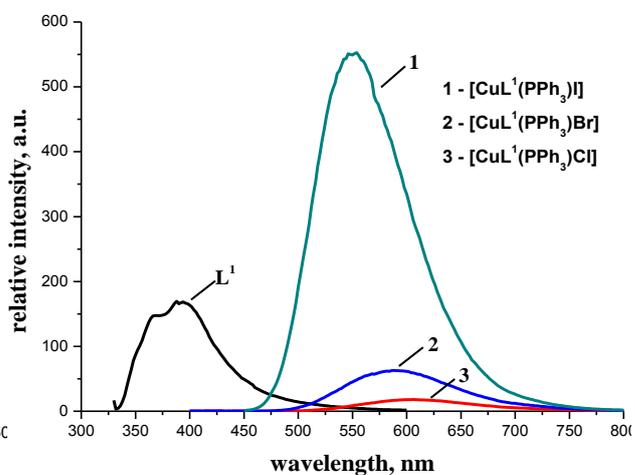


Рис. 121. Спектры ФЛ комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$ и соединения L^1

Было 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. 122.).

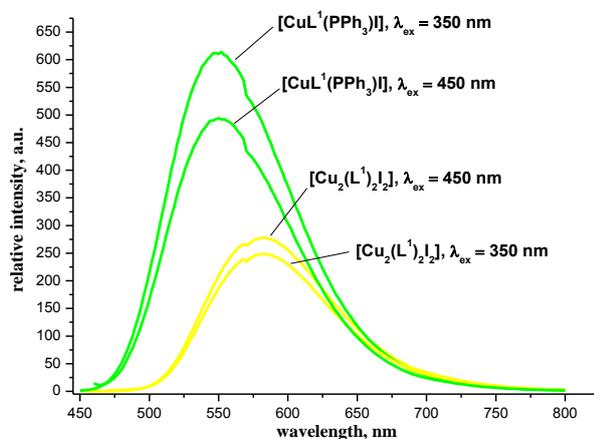


Рис. 122. Сравнение ФЛ двухъядерного и одноядерного комплексов иодида меди(I) с L^1

С целью исследования влияния анионов на фотолюминесцентные свойства комплексов мы исследовали люминесцентные свойства комплексов меди(I) с тетрафторо-

борат- и тиоцианат анионами. На рисунках 123 и 124 представлены спектры возбуждения и эмиссии комплексов $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2](\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{SCN}]_n$. Комплексы $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2](\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{SCN}]_n$ имеют один максимум в спектрах возбуждения около 350 нм. Как и в спектрах ФЛ рассмотренных выше комплексов, максимумы эмиссии этих соединений заметно смещены в длинноволновую область относительно спектра соединения. Обращает на себя внимание, что эти комплексы имеют ещё больший стоксов сдвиг, чем комплексы галогенидов меди(I), для комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2](\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\lambda_{\text{макс}} = 609$ нм, для комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{SCN}]_n$ – $\lambda_{\text{макс}} = 633$ нм. Интенсивность люминесценции комплексов $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2](\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{SCN}]_n$ значительно ниже, чем интенсивность комплексов галогенидов меди(I).

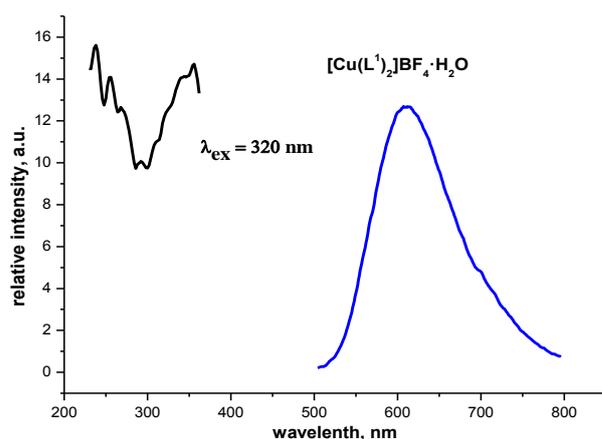


Рис. 123. Спектры возбуждения и эмиссии комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2](\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$

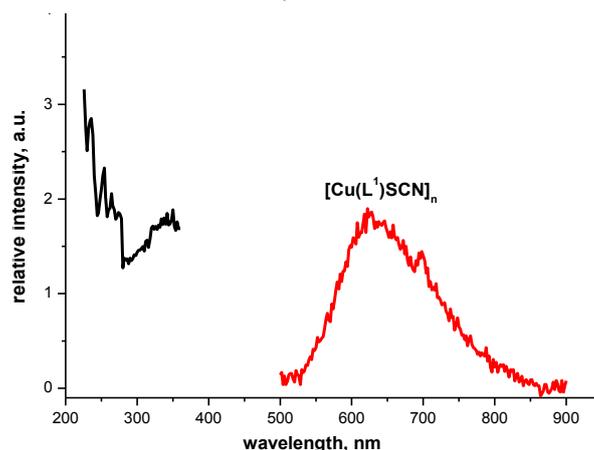


Рис. 124. Спектры возбуждения и эмиссии комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{SCN}]_n$

Сдвиг спектров люминесценции комплексов 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 перенос заряда анион – лиганд, который, очевидно, облегчается в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ с усилением восстановительных свойств галогенид-иона. 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

3.2.2. Комплексы меди(I) с лигандом L²

3.2.2.1. Синтез комплексов меди(I) с лигандом L²

Комплексные соединения [CuL²Cl], [CuL²Br], [Cu₂(L²)₂I₂] получали по реакциям соответствующей соли меди(I) и соединения L² в ацетонитрильных растворах при мольном соотношении реагентов CuX:L² = 1:1 (X = Cl, Br, I; схема 5) [176-177]. Порошки и монокристаллы комплексов [CuL²Cl] и [CuL²Br] получали в атмосфере аргона во избежание окисления Cu(I) до Cu(II). Синтез комплекса [Cu₂(L²)₂I₂] не требует инертной атмосферы. Растворы этого соединения в MeCN и в смеси MeCN/CHCl₃ стабильны на воздухе длительное время.

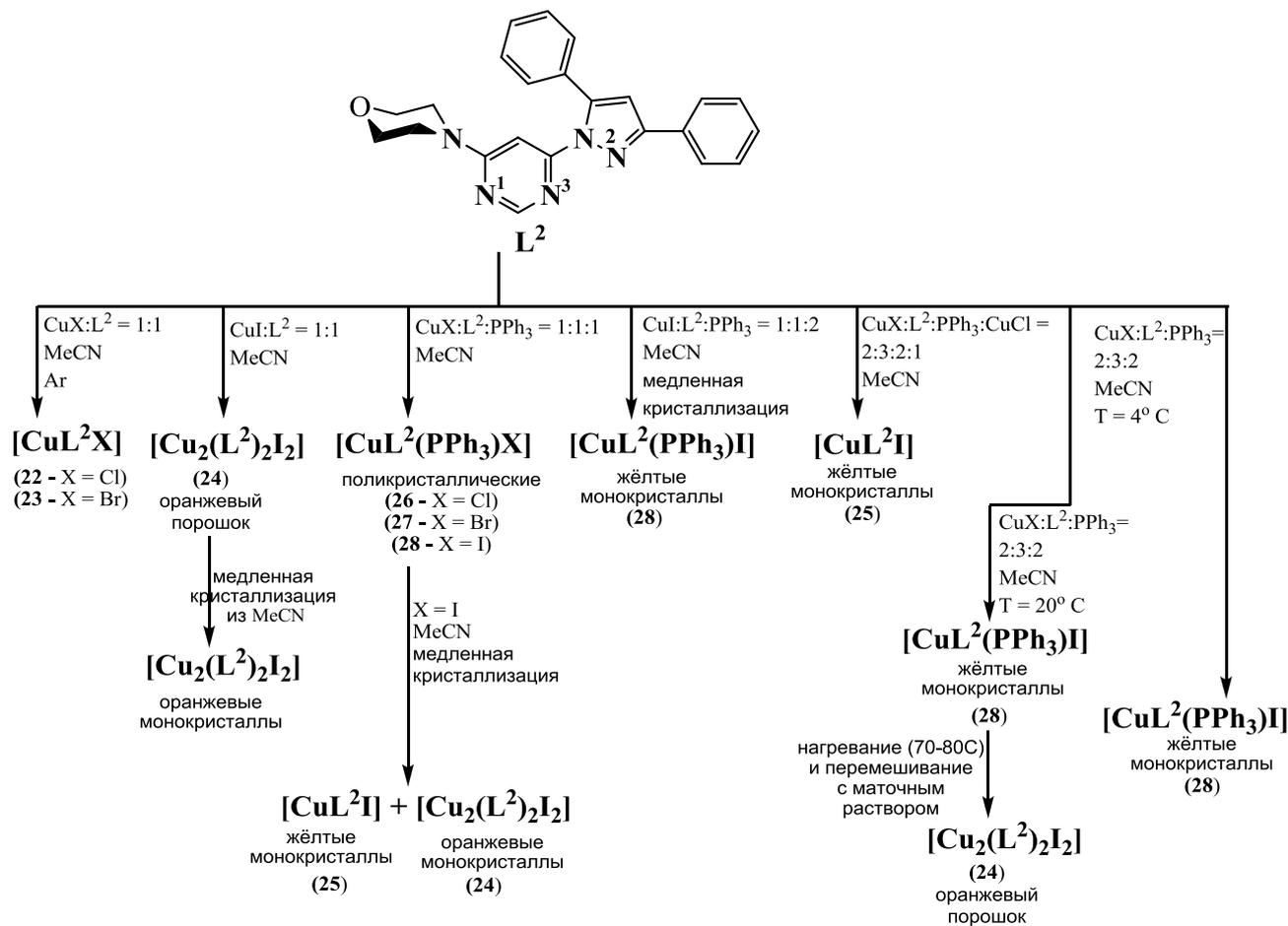


Схема 5. Синтез комплексов галогенидов меди(I) с L²

Как и ожидалось, по строению и составу полученные комплексы аналогичны серии комплексов галогенидов меди(I) с L¹ (раздел 3.2.1.1.). По данным РСА комплексы хлорида и бромида меди(I) имеют одноядерное строение [CuL¹X], комплекс иодида меди(I) – двухъядерное: [Cu₂(L²)₂I₂]. Поликристаллические образцы комплексов 22-24 являются однофазными соединениями.

Порошки комплексов [CuL²(PPh₃)Cl], [CuL²(PPh₃)Br], [CuL²(PPh₃)I] были синтезированы в две стадии. На первой стадии проводили взаимодействие соли меди(I) и L² при мольном соотношении CuX:L² = 1:1, в результате которого в осадок выпадал жёлтый комплекс галогенида меди(I). На второй стадии в реакционную смесь добавляли

эквимолярное количество PPh_3 , после чего жёлтый осадок растворился и выпадал светло-жёлтый осадок комплекса состава $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{X}]$. Комплексы $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{X}]$ могут быть получены в одну стадию: при проведении реакции между раствором соли меди(I) и смесью L^2 и PPh_3 в MeCN (схема 5). Фазовая чистота комплексов была подтверждена данными РФА.

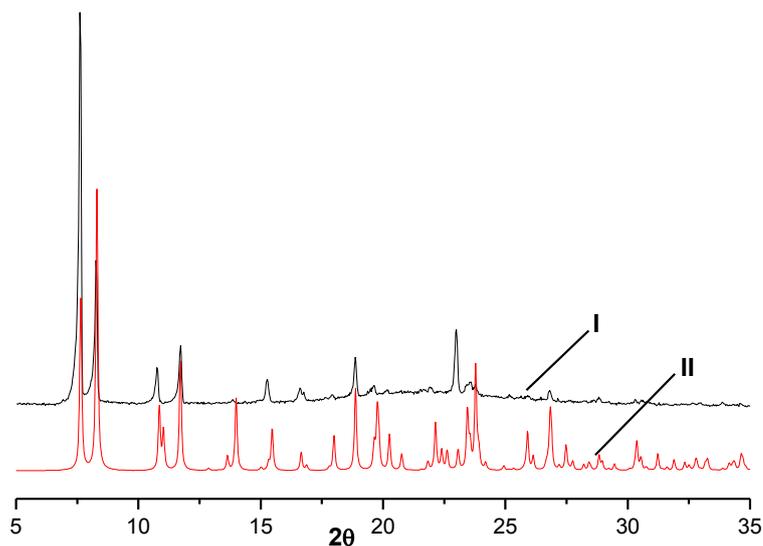


Рис. 125. Дифрактограммы комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$: I – эксперимент (данные РФА), II – расчёт (данные РСА)

Было обнаружено, что кристаллизация комплекса $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{I}]$ из ацетонитрильного раствора приводит к получению двух сортов монокристаллов – оранжевых и жёлтых (схема 5). По данным РСА оранжевые кристаллы являются двухъядерным комплексом иодида меди(I) – $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$, жёлтые кристаллы имеют одноядерное строение – $[\text{CuL}^2\text{I}]$, аналогичное его хлоридному и бромидному аналогам. Важно подчеркнуть, что полученный ранее нами поликристаллический комплекс $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ является фазово чистым (рис. 125). Согласно РСА комплексы $[\text{CuL}^2\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) являются изоструктурными. Увеличение концентрации соединения L^2 в системе $\text{CuI}-\text{L}^2-\text{PPh}_3$ и добавление CuCl (мольное соотношение $\text{CuI}:\text{L}^2:\text{PPh}_3:\text{CuCl} = 2:3:2:1$) приводят к выделению в твёрдую фазу только одноядерного комплекса $[\text{CuL}^2\text{I}]$, что было подтверждено данными РФА (рис. 126). На рисунке 126 приведены дифрактограммы поликристаллических образцов комплекса $[\text{CuL}^2\text{I}]$ (I и II), полученных в разных синтезах, и расчётная дифрактограмма (III). Важно отметить, что кристаллизация в системе $\text{CuI}-\text{L}^2-\text{PPh}_3$ из ацетонитрильного раствора при тех же мольных соотношениях реагентов ($\text{Cu}:\text{L}^2:\text{PPh}_3 = 2:3:2$), 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 было установлено по данным РФА (рис. 127. а – синтез при 20°C , б – синтез при 4°C , в – расчёт, схема 5). Дальнейшее нагревание (синтез при 20°C) маточного раствора и выкристаллизовавшегося жёлтого осадка $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{I}]$ приводит к растворению этого осадка и выпадению оранжевого осадка

$[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ (схема 5). Фазовый состав полученного оранжевого осадка подтверждали данными РФА.

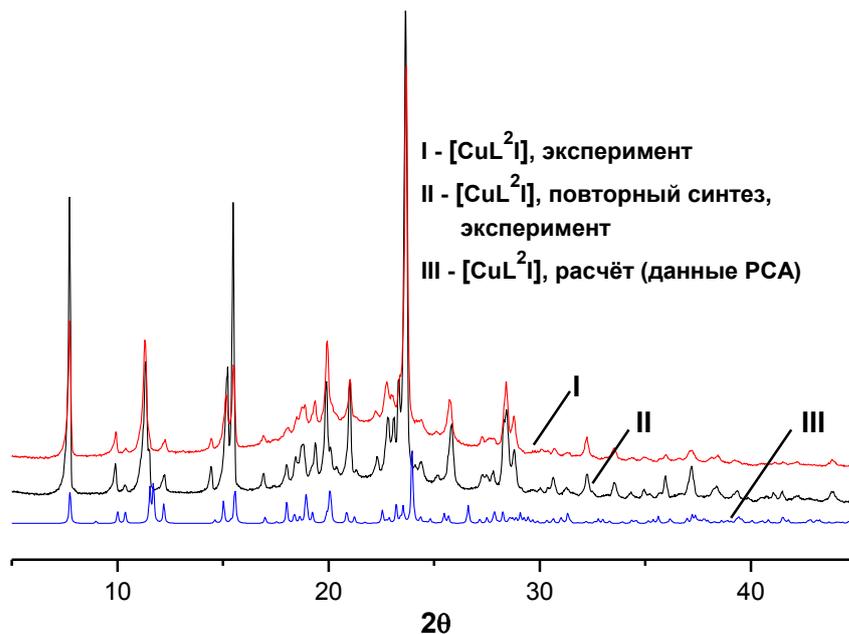


Рис. 126. Дифрактограммы комплекса $[\text{CuL}^2\text{I}]$: I и II – экспериментальные, III – расчёт (данные PCA)

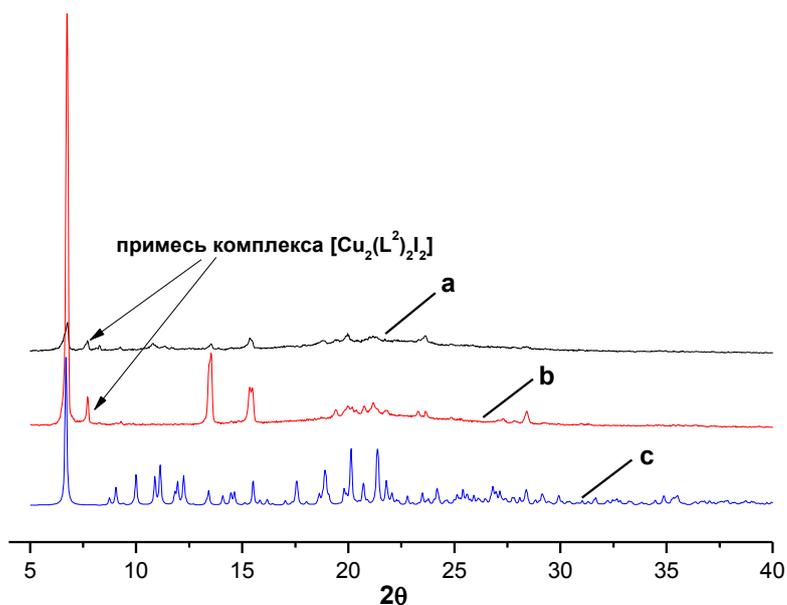


Рис. 127. Дифрактограммы комплекса $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{I}]$: a и b – экспериментальные, c – расчёт (данные PCA)

Монокристаллы разнолигандного комплекса $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{I}]$ удаётся получить медленной кристаллизацией из системы $\text{CuI-L}^2\text{-PPh}_3$ при увеличении концентрации трифенилфосфина (мольное соотношение $\text{Cu:L}^2:\text{PPh}_3 = 1:1:2$, схема 5).

3.2.2.2. Строение комплексов меди(I) с лигандом L^2

Общая часть

В комплексах меди(I) молекулы L^2 координируются к атому меди бидентатно-циклическим способом атомами N^3 пиримидинового и N^2 пиразольного циклов. В молекулах координированного лиганда L^2 пиразольное и пиримидиновое кольца развёр-

нуты друг относительно друга так, что двугранные углы $N^3-C^4-N^1-N^2$ значительно меньше (менее 20°), чем в случае некоординированного соединения L^2 (раздел 3.1.).

Строение комплексов $[CuL^2Cl]$, $[CuL^2Br]$, $[CuL^2I]$

Комплексы $[CuL^2Cl]$, $[CuL^2Br]$, $[CuL^2I]$ являются изоструктурными и кристаллизуются в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$. Комплексы имеют одноядерное молекулярное строение – $[CuL^2X]$ ($X = Cl, Br, I$) (рис. 128-129). Координационный узел в комплексах – треугольник, образованный двумя атомами азота молекулы L^2 и галогенид-ионом. Во всех комплексах координационный узел CuN_2X является практически плоским, сумма углов в узле – 359.93° (Cl), 359.74° (Br), 359.50° (I). Металлоциклы CuN_3C практически симметричны относительно связей $Cu-N^2$ и $Cu-N^3$ (Cl – 2.010 и 2.096 Å, Br – 2.018 и 2.074 Å, I – 2.033 и 2.049 Å, соответственно), но при этом не являются плоскими.

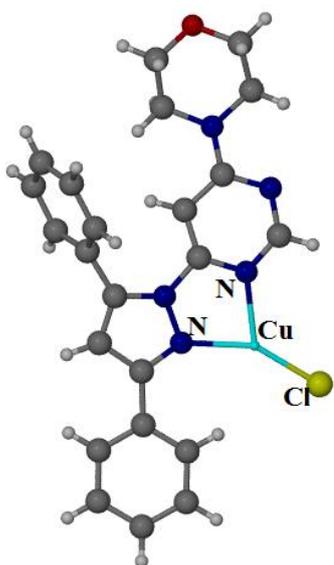


Рис. 128. Строение комплекса $[CuL^2Cl]$

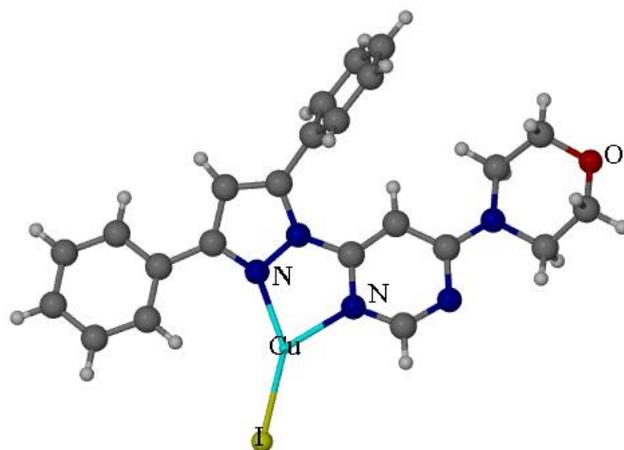


Рис. 129. Строение комплекса $[CuL^2I]$

В кристаллической структуре комплексов найдены водородные связи между атомом O морфлино-группы и атомом H одного из фенильных колец соседней молекулы (расстояния $O \cdots H$ и $O \cdots C$: 2.551 и 3.378 Å для комплекса $[CuL^2Cl]$, 2.555 и 3.384 Å для комплекса $[CuL^2Br]$, 2.562 и 3.407 Å для комплекса $[CuL^2I]$).

Строение комплекса $[Cu_2(L^2)_2I_2]$

Комплекс $[Cu_2(L^2)_2I_2]$ имеет двухъядерное молекулярное строение (рис. 130), аналогичное строению ранее полученного двухъядерного комплекса $[Cu_2(L^1)_2I_2]$ (раздел 3.2.1.1.4.). К атомам меди координирована одна молекула L^2 и два мостиковых иодид-иона, которые связывают атомы меди в двухъядерный фрагмент. Расстояние Cu-Cu составляет 2.549 Å. Координационный узел атома меди – искажённый тетраэдр.

Интересно, что в сравнении с одноядерным комплексом $[CuL^2I]$ в структуре этого комплекса расстояние между атомом O морфолино-группы и атомом H, принадлежащего фенильной группе соседней молекулы заметно удлиняется и составляет 2.872 Å.

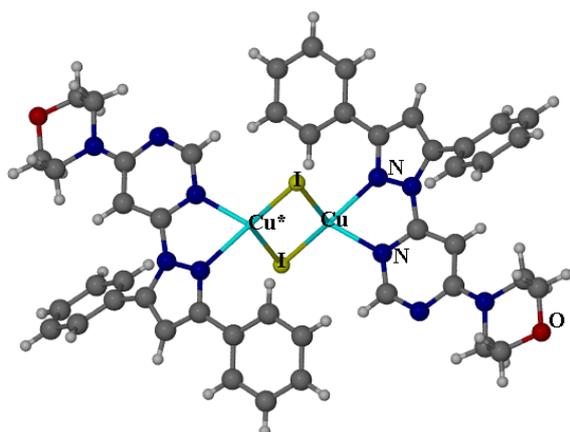


Рис. 130. Строение комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$

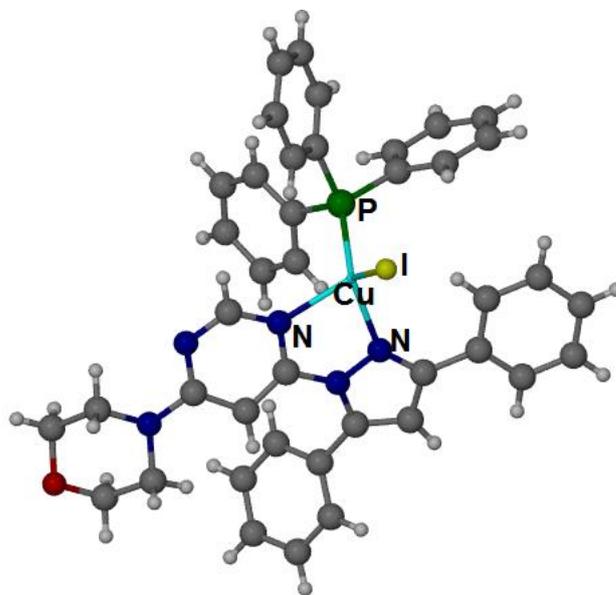


Рис. 131. Строение комплекса $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{I}]$

Строение комплекса $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{I}]$

Комплекс $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{I}]$ имеет молекулярное одноядерное строение (рис. 131). Строение молекул комплекса **28** схоже со строением комплексных молекул серии $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Координационный узел атома меди в комплексе – искажённый тетраэдр, образованный двумя атомами N молекулы L^2 , атомом P и атомом I.

По данным РФА комплекс $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ изоструктурен комплексу $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{I}]$, в то время, как в серии комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$ изоструктурными являются комплексы хлорида и бромиды меди(I), а комплекс иодида меди(I) имеет иную пространственную группу (раздел 3.2.1.2.2.).

3.2.2.3. ИК-спектры комплексов меди(I) и соединения L^2

В таблице 9 представлены основные колебательные частоты в ИК-спектрах комплексов $[\text{CuL}^2\text{Cl}]$, $[\text{CuL}^2\text{Br}]$, $[\text{CuL}^2\text{I}]$, $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$, $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$, $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{Br}]$, $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{I}]$. В ИК-спектрах комплексов в области $2800\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ найдены полосы колебания CH и CH_2 -групп, в области $1400\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ найдены полосы валентно-деформационных колебаний ароматических и гетероароматических колец. Полосы в спектрах комплексов **22-28** смещены относительно положения соответствующих полос в спектре соединения L^2 , что свидетельствует о координации молекулы L^2 в комплексах. ИК-спектры изоструктурных комплексов $[\text{CuL}^2\text{Cl}]$, $[\text{CuL}^2\text{Br}]$, $[\text{CuL}^2\text{I}]$ по количеству и положению полос практически идентичны между собой (область $400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$).

В области $490\text{--}520\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах комплексов $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) найдены колебания CPC координированной молекулы PPh_3 (табл. 9). В спектре некоординированного PPh_3 эта полоса разделена на три компоненты ($515, 500, 494\text{ см}^{-1}$). В спектрах комплексов наблюдается также три полосы, но они несколько смещены относительно полос в спектре некоординированного PPh_3 , что свидетельствует о координации молекулы PPh_3 к атому меди.

Основные колебательные частоты в ИК-спектрах соединения L^2 , комплексов меди(I) с L^2 и PPh_3

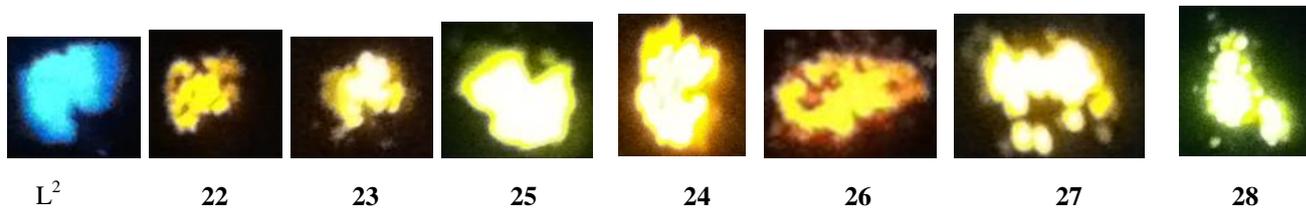
соединение	$\nu(CH)$	$\nu(CH_2)$	$(\nu+\delta)_{кольца}$	СРС	$\nu(Cu-N)$	$\nu(Cu-X)$
L^2	3042, 3003	2968, 2926, 2901, 2926, 2901, 2864	1593, 1552, 1533 (пл.), 1513, 1484	-	-	-
22 $[CuL^2Cl]$	3067	2993, 2924, 2891, 2854	1613, 1565, 1531, 1501, 1480	-	282	360, 341
23 $[CuL^2Br]$	3066	2980, 2923, 2880, 2854	1613, 1567, 1529, 1501, 1481	-	~280	~276
25 $[CuL^2I]$	3064	2970, 2918, 2887, 2851	1610, 1577 (пл.), 1531, 1501, 1480	-	283	244
24 $[Cu_2(L^2)_2I_2]$	3002	2977, 2952, 2922, 2853	1599, 1552, 1528, 1498, 1456	-	286	148
26 $[CuL^2(PPh_3)Cl]$	3051	2962, 2921, 2849	1602, 1564, 1535, 1504, 1484	520, 507, 496	287	243, 227
27 $[CuL^2(PPh_3)Br]$	3054	2964, 2920, 2848	1603, 1565, 1533, 1500 (пл.), 1484	521, 506, 495	286	161
28 $[CuL^2(PPh_3)I]$	3049	2958, 2923, 2852	1601, 1560, 1531, 1493, 1482	521, 505, 494	283	157
PPh_3				515, 500, 494	-	-

В низкочастотной области ИК-спектров комплексов **22-28** выделены полосы колебаний Cu-N и Cu-X (X = Cl, Br, I), что говорит о координации к атомам меди молекул L^2 и галогенид-ионов. Полоса, отвечающая колебаниям Cu-N, в спектрах всех комплексов находится практически на одном месте (интервал 280-287 cm^{-1}).

Для серии комплексов $[CuL^2X]$ (X = Cl, Br, I), где все галогенид-ионы являются концевыми, отношения колебаний полос $\nu(Cu-Br)/\nu(Cu-Cl)$ и $\nu(Cu-Cl)/\nu(Cu-I)$ хорошо согласуется с литературными данными (экспериментальное/литературное: 0.79/0.77 и 0.69/0.65, соответственно) [165]. Отношение колебаний полос $\nu(Cu-Cl)/\nu(Cu-I)$, при сравнении спектров комплексов $[CuL^2Cl]$ и $[Cu_2(L^2)_2I_2]$, равно 0.42, что значительно меньше литературного, это согласуется с тем, что в комплексе $[Cu_2(L^2)_2I_2]$ иодид-ион является мостиковым. В комплексах со сходным строением полосы колебаний мостиковых галогенид-ионов обычно сдвинуты в низкочастотную по сравнению с полосами колебаний концевых галогенид-ионов.

3.2.2.4. Фотолюминесценция комплексов меди(I) и соединения L^2

Комплексы меди(I) обладают яркой фотолюминесценцией в жёлтой области спектра, соединение L^2 имеет голубое свечение ($\lambda_{возб} = 365$ нм). На качественном уровне видно, что интенсивность свечения комплексов возрастает в рядах – $[CuL^2Cl] < [CuL^2Br] < [CuL^2I] < [Cu_2(L^2)_2I_2]$ и $[CuL^2(PPh_3)Cl] < [CuL^2(PPh_3)Br] < [CuL^2(PPh_3)I]$.



Для поликристаллических образцов комплексов $[\text{CuL}^2\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ и соединения L^2 на рисунках 132-136 приведены спектры возбуждения и эмиссии. В спектрах возбуждения комплексов просматривается два максимума: при 350 нм и при 450 нм. Для комплексов $[\text{CuL}^2\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) более интенсивный максимум находится при 350 нм, а для комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ – при 450 нм. Эти длины волн были использованы для записи спектров эмиссии комплексов и соединения L^2 , съёмки проводились при одинаковом напряжении (450 В) и температуре (300 К) на спектрометре Cary Eclipse (Varian). В спектре возбуждения соединения L^2 наблюдается один максимум при 340 нм (рис. 136).

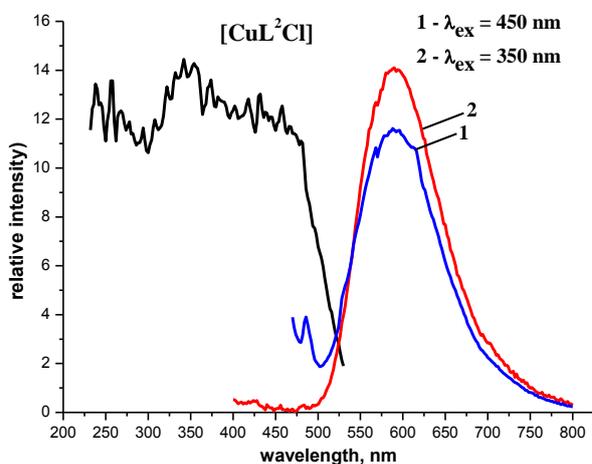


Рис. 132. Спектры возбуждения и эмиссии комплекса $[\text{CuL}^2\text{Cl}]$

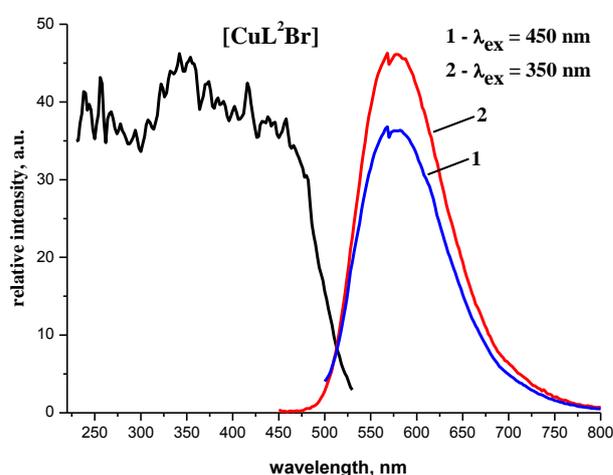


Рис. 133. Спектры возбуждения и эмиссии комплекса $[\text{CuL}^2\text{Br}]$

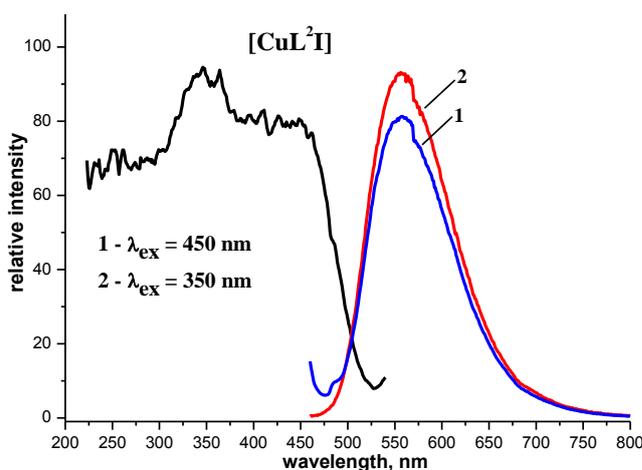


Рис. 134. Спектры возбуждения и эмиссии комплекса $[\text{CuL}^2\text{I}]$

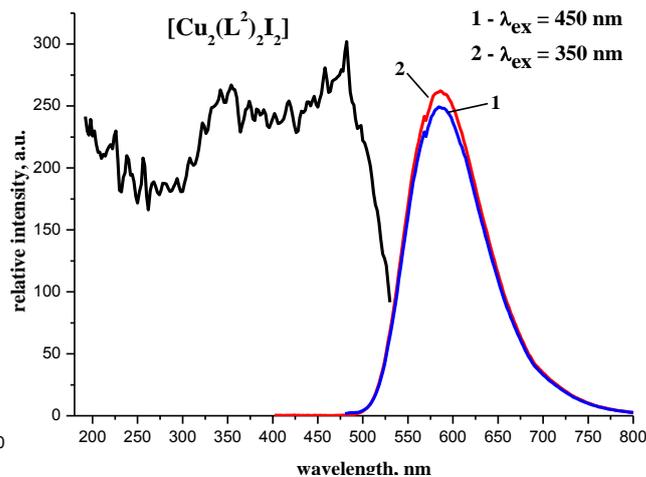


Рис. 135. Спектры возбуждения и эмиссии комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$

Закономерности, обнаруженные в спектрах ФЛ этой серии галогенидов меди(I), в целом схожи с закономерностями, найденными в спектрах ФЛ комплексов меди(I) с L^1 (раздел 3.2.1.5.). Во-первых, в спектрах ФЛ комплексов меди(I) с L^2 наблюдается одна

широкая полоса (для $[\text{CuL}^2\text{Cl}]$ $\lambda_{\text{max}} = 591$ нм, для $[\text{CuL}^2\text{Br}]$ $\lambda_{\text{max}} = 575$ нм, для $[\text{CuL}^2\text{I}]$ $\lambda_{\text{max}} = 557$ нм, для $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ $\lambda_{\text{max}} = 586$ нм). Важно отметить, что здесь 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 **22-25** смещена в длинноволновую область относительно спектра соединения L^2 ($\lambda_{\text{max}} = 382$ нм). В-третьих, наблюдается рост интенсивности люминесценции в ряду $[\text{CuL}^2\text{Cl}] < [\text{CuL}^2\text{Br}] < [\text{CuL}^2\text{I}] < [\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ (рис. 137).

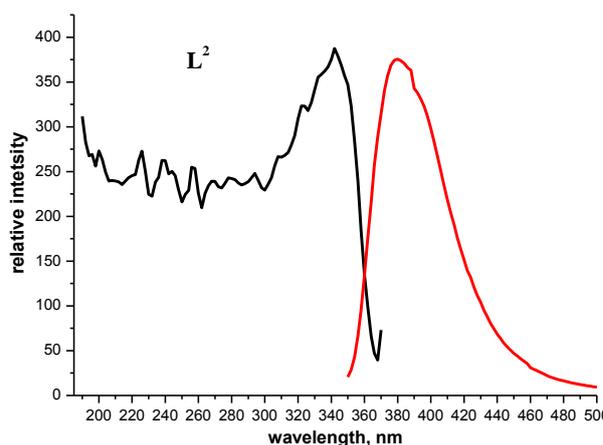


Рис. 136. Спектры возбуждения и эмиссии соединения L^2

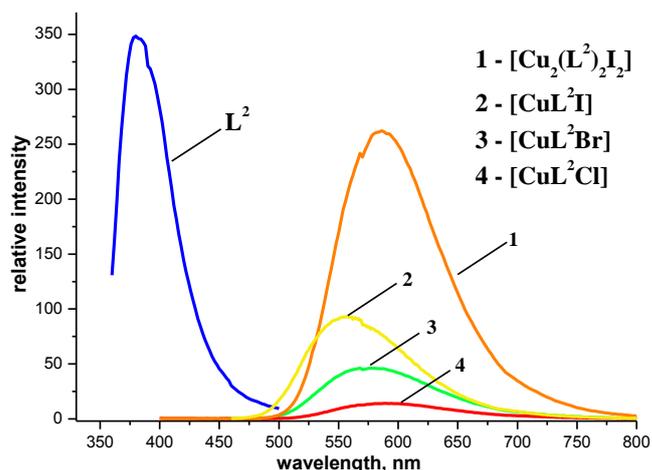


Рис. 137. Спектры ФЛ комплексов $[\text{CuL}^2\text{X}]$, $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ и соединения L^2 ($\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм)

На рисунках 138-140 показаны спектры возбуждения и эмиссии серии комплексов $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Закономерности в спектрах эмиссии и возбуждения, обнаруженные для этой серии комплексов, схожи с закономерностями, описанными для серии комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). На всех спектрах возбуждения комплексов $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{X}]$ более интенсивный максимум находится при 350 нм, менее интенсивный максимум при 450 нм.

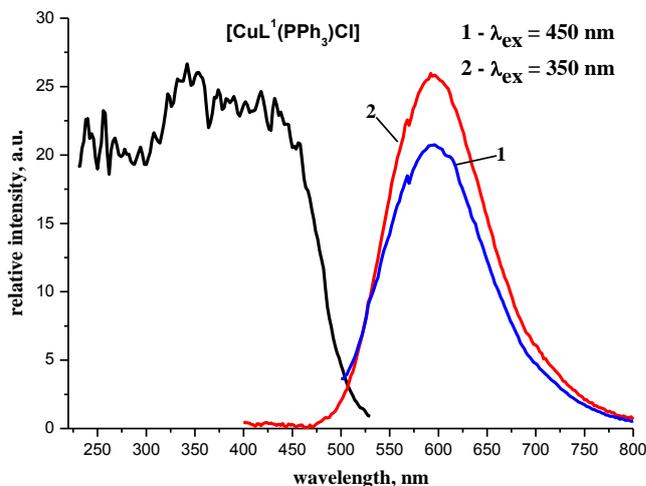


Рис. 138. Спектры возбуждения и эмиссии комплекса $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$

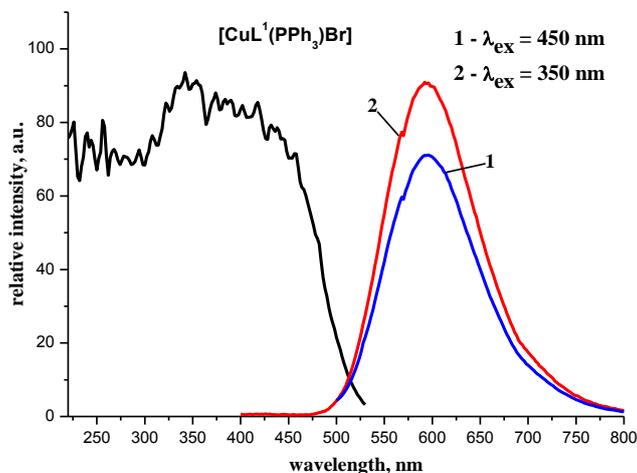


Рис. 139. Спектры возбуждения и эмиссии комплекса $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{Br}]$

Спектры ФЛ комплексов $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{X}]$ были получены в таких же условиях, как и спектры ФЛ комплексов $[\text{CuL}^1\text{X}]$ и $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$. На рисунке 141 показано сравнение спектров ФЛ комплексов $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{X}]$ и соединения L^2 . 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 – $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{Cl}] < [\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{Br}] < [\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{I}]$.

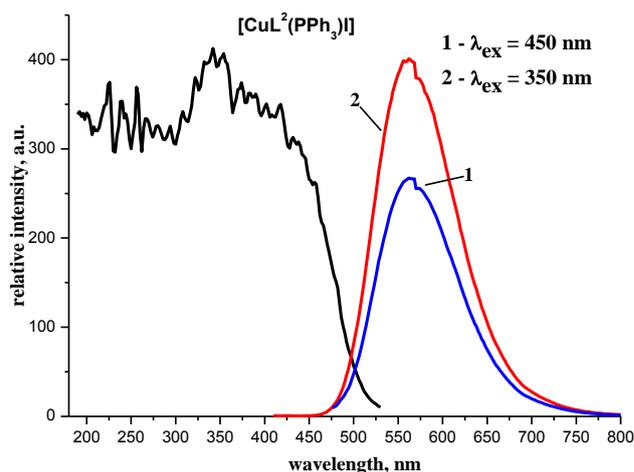


Рис. 140. Спектры возбуждения и эмиссии комплекса $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{I}]$

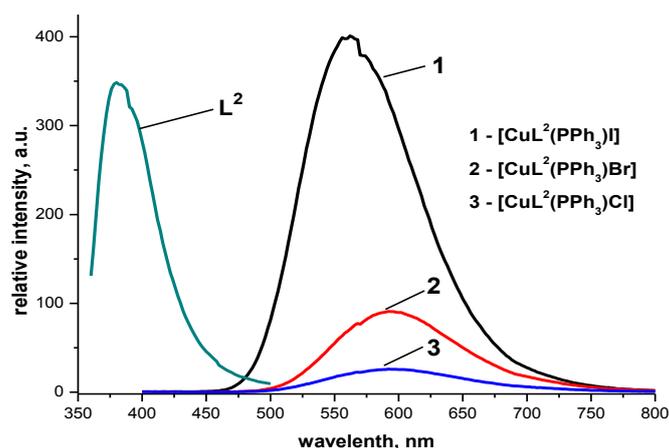


Рис. 141. Спектры ФЛ комплексов $[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)\text{X}]$ и соединения L^2 ($\lambda_{\text{возб}} = 350 \text{ нм}$)

3.2.3. Комплексы меди(I) с лигандом L^3

3.2.3.1. Синтез комплексов меди(I) с лигандом L^3

Ранее при синтезе комплексов меди(I) с лигандами L^1 и L^2 реакции между соединениями L^n ($n = 1, 2$) и галогенидами меди(I) приводили к выделению в твёрдую фазу одноядерных комплексов состава $[\text{CuL}^n\text{Cl}]$ и $[\text{CuL}^n\text{Br}]$ ($n = 1, 2$) и двухъядерных комплексов $[\text{Cu}_2(\text{L}^n)_2\text{I}_2]$ ($n = 1, 2$) (разделы 3.2.1.1.2. и 3.2.2.1.). В свете этого, при синтезе комплексов галогенидов меди(I) с L^3 также выбиралось соотношение $\text{Cu}:\text{L}^3 = 1:1$, в качестве растворителя использовался MeCN. Однако, в случае синтеза комплексов хлорида и бромида меди(I) в этих условиях из раствора в твёрдую фазу выделяется соединение L^3 , по-видимому, обладающее меньшей растворимостью в MeCN, чем комплексы. При попытке синтеза этих комплексов из смеси растворителей MeCN/ CHCl_3 было обнаружено, что в этой смеси комплексы хорошо растворимы и не выпадают в осадок даже при минимальных объёмах растворителей. Учитывая эти факты, комплексы получали взаимодействием CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) и L^3 в смеси MeCN/EtOH/ CHCl_3 , добавка EtOH приводит к уменьшению растворимости комплексов в реакционной смеси (схема б). При проведении этих реакций при мольном соотношении $\text{Cu}:\text{L}^3 = 1:1$ комплекс бромида меди(I) визуально получается загрязнённым соединением L^3 , а комплекс хлорида меди(I) по данным СНН-анализа и анализа на содержание меди имеет состав

$\text{Cu}_2\text{L}^3\text{Cl}_2$. Основываясь на этих фактах, чистый образец комплекса бромид меди(I) – $\text{Cu}_2\text{L}^3\text{Br}_2$ был получен при мольном соотношении $\text{CuBr} : \text{L}^3 = 2:1$ [178,179]. Согласно данным РФА порошок этого комплекса является однофазным, без примеси соединения L^3 .

При проведении реакции между CuI и L^3 в твёрдую фазу выделяется комплекс иодида меди(I), который имеет двухъядерное строение $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2\text{I}_2]$ (схема 6) [178,179]. Фазовая чистота поликристаллического образца была подтверждена данными РФА.

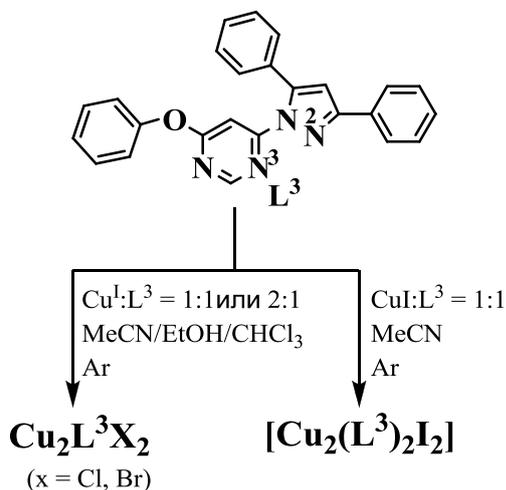


Схема 6. Синтез комплексов меди(I) с L^3

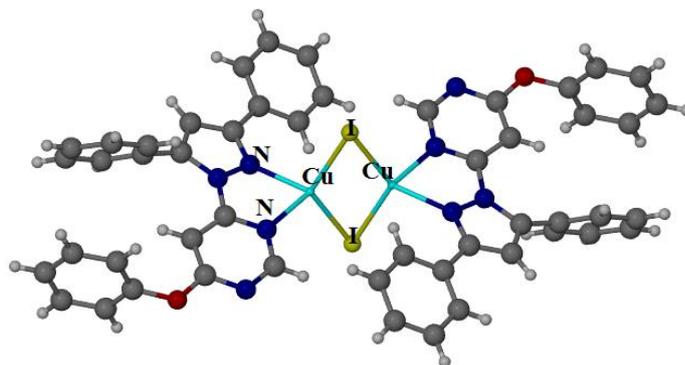


Рис. 142. Строение комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2\text{I}_2]$

Получение всех комплексов меди(I) с L^3 проводилось в атмосфере аргона. Это вызвано тем, что все комплексы в растворе окисляются кислородом воздуха, в том числе и комплекс иодида меди(I) (при синтезе комплексов иодида меди(I) с L^1 и L^2 не было замечено окисления комплексов в растворе). Попытка синтеза комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2\text{I}_2]$ на воздухе приводит к продукту с плохим элементным анализом.

Попытки получения разнолигандного комплекса иодида меди(I) с L^3 и PPh_3 при медленной кристаллизации приводят к получению двухъядерного комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2\text{I}_2]$.

3.2.3.2. Строение комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2\text{I}_2]$

Комплекс $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2\text{I}_2]$ имеет молекулярное двухъядерное строение, которое аналогично строению комплексов иодида меди(I) с другими лигандами – $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ и $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ (разделы 3.2.1.1.4. и 3.2.2.2.). Расстояние $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ (2.510 Å) чуть более короткое, чем в двух других двухъядерных комплексах иодида меди(I). Данные РФА поликристаллического образца комплекса согласуются с данным РСА для монокристалла.

3.2.3.3. ИК-спектры комплексов меди(I) с лигандом L^3

В ИК-спектрах комплексов **32-34** выделены полосы колебаний C-H групп, ароматических и гетероароматических соединений (табл. 10). В низкочастотной области ИК-спектров комплексов $\text{Cu}_2\text{L}^3\text{Br}_2$ и $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ были обнаружены полосы валентных ко-

лебаний Cu-X (209 см^{-1} – Cu-Br, 163 см^{-1} – Cu-I), в области $290\text{--}250\text{ см}^{-1}$ выделены полосы валентных колебаний связей Cu-N.

Таблица 10

Основные колебательные частоты в ИК-спектрах соединения L^3 и комплексов меди(I) с L^3 (см^{-1})

соединение	$\nu(\text{CH})$	$(\nu+\delta)_{\text{кольца}}$	$\nu(\text{Cu-N})$	$\nu(\text{Cu-X})$
L^3	3058	1598, 1576, 1551, 1517, 1486	-	-
32 $\text{Cu}_2L^3\text{Cl}_2$	3058	1613, 1581, 1549, 1519, 1487	-	-
33 $\text{Cu}_2L^3\text{Br}_2$	3053	1598, 1579, 1552, 1513, 1485	287, 272	209
34 $[\text{Cu}_2(L^3)_2\text{I}_2]$	3040	1600, 1596, 1576, 1550, 1485	270, 254	163

3.2.3.4. Фотолюминесцентные свойства комплексов меди(I) с лигандом L^3

Комплекс $[\text{Cu}_2(L^3)_2\text{I}_2]$ обладает яркой жёлтой фотолюминесценцией, по интенсивности превосходящей свечение соединения L^3 , комплекс бромида меди(I) с L^3 обладает заметно менее ярким свечением, комплекс хлорида меди(I) с L^3 тушит люминесценцию (рис. 143, $\lambda_{\text{возб}} = 365\text{ нм}$). Таким образом, визуально прослеживается возрастание интенсивности в ряду комплекс хлорид < бромид < иодид.

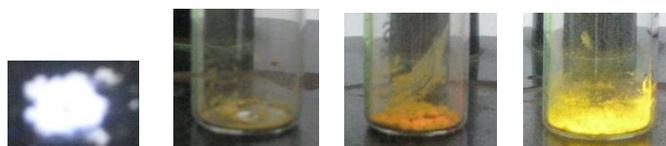


Рис. 143. Свечение соединения L^3 и комплексов $\text{Cu}_2L^3\text{Cl}_2$, $\text{Cu}_2L^3\text{Br}_2$, $[\text{Cu}_2(L^3)_2\text{I}_2]$

На рисунках 144-147 представлены спектры возбуждения и эмиссии комплексов $\text{Cu}_2L^3\text{Cl}_2$, $\text{Cu}_2L^3\text{Br}_2$, $[\text{Cu}_2(L^3)_2\text{I}_2]$ и соединения L^3 . В спектрах возбуждения комплексов $\text{Cu}_2L^3\text{Cl}_2$ и $\text{Cu}_2L^3\text{Br}_2$ наблюдается один максимум при 350 нм. Спектр возбуждения комплекса $[\text{Cu}_2(L^3)_2\text{I}_2]$ несколько отличается и имеет два максимума: при 350 нм и 450 нм.

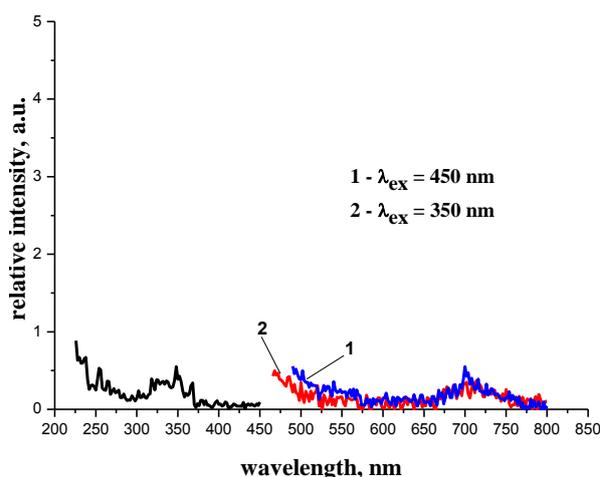


Рис. 144. Спектры возбуждения и эмиссии комплекса $\text{Cu}_2L^3\text{Cl}_2$

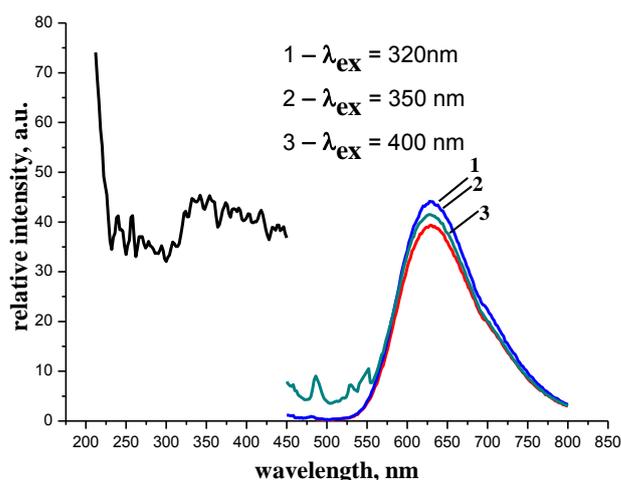


Рис. 145. Спектры возбуждения и эмиссии комплекса $\text{Cu}_2L^3\text{Br}_2$

Спектры ФЛ комплексов и соединения L^3 были записаны на спектрометре Cary Eclipse (Varian) при комнатной температуре (напряжение 500 В, $\lambda_{\text{возб}} = 350\text{ нм}$, рис. 148). Спектры эмиссии комплексов смещены в длинноволновую область относи-

тельно спектра эмиссии соединения L^3 : $Cu_2L^3Cl_2$ $\lambda_{\text{макс}} \approx 700$ нм, $Cu_2L^3Br_2$ $\lambda_{\text{макс}} = 630$ нм, $[Cu_2(L^3)_2I_2]$ $\lambda_{\text{макс}} = 570$ нм, L^3 $\lambda_{\text{макс}} = 382$ нм. Интенсивность ФЛ возрастает в знакомой последовательности $Cu_2L^3Cl_2 < Cu_2L^3Br_2 < [Cu_2(L^3)_2I_2]$.

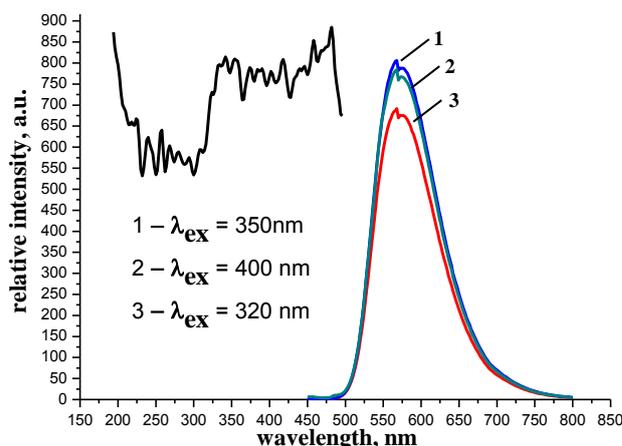


Рис. 146. Спектры возбуждения и эмиссии комплекса $[Cu_2(L^3)_2I_2]$

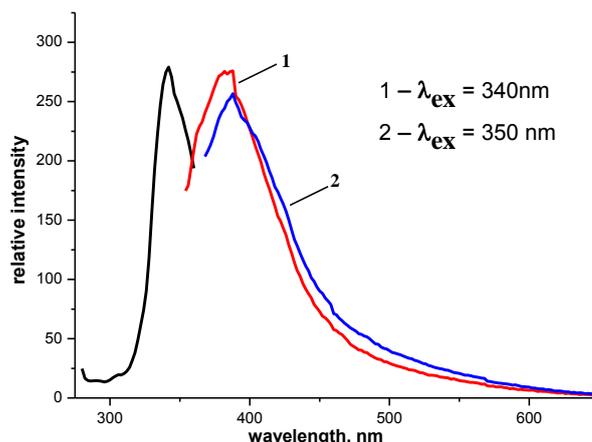


Рис. 147. Спектры возбуждения и эмиссии соединения L^3

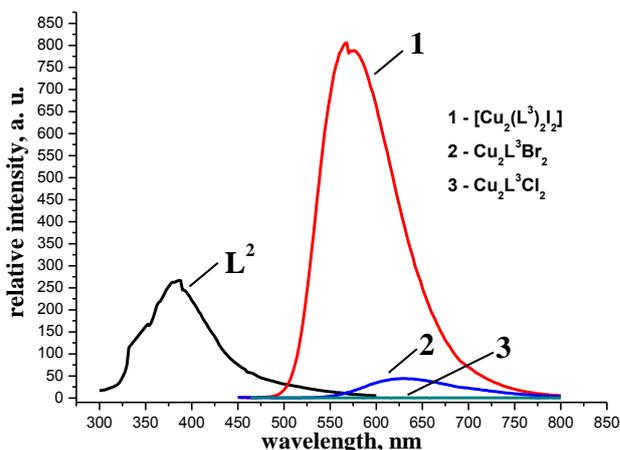


Рис. 148. Спектры ФЛ комплексов меди(I) с L^3 и соединения L^3

3.2.4. Заключение к разделам «Комплексы Cu(II) и Cu(I) с лигандами L^n ($n = 1-3$)»

Комплексы Cu(II) и Cu(I) были получены методом непосредственного взаимодействия соответствующих солей меди и соединений L^n ($n = 1-3$) в растворе. Разнолигандные комплексы $[CuL^n(PPh_3)X]$ ($n = 1, 2$) получали взаимодействием солей Cu(I), соединения L^n и PPh_3 в растворе.

В описанных комплексных соединениях молекулы лигандов L^n координируются к атомам Cu бидентатно-циклическим способом атомом N^3 пиримидинового цикла и атомом N^2 пиразольного цикла. Комплексы $[CuL^nX]$ ($X = Cl, Br$), $[CuL^2I]$ и $[CuL^n(PPh_3)X]$ ($X = Cl, Br, I$) имеют одноядерное строение. Комплексы $[Cu_2(L^n)_2I_2]$ имеют двухъядерное строение за счёт мостиковой функции иодид-иона. Во всех этих соединениях к каждому атому Cu координировано по одной молекуле лиганда. В комплексах Cu(II) с L^1 к каждому атому Cu координируется две молекулы лиганда.

Комплексы меди(I) обладают фотолюминесценцией в жёлтой области. Полоса эмиссии в их спектрах ФЛ заметно смещена в длинноволновую область относительно полосы эмиссии в спектрах соединений L^n , которые обладают голубым свечением. Смещение полосы эмиссии комплексов свидетельствует о люминесценции из возбуждённых состояний MLCT.

Комплекс $[Cu(L^1)_2](BF_4) \cdot H_2O$ представляет собой ионное соединение, к атому Cu координированы две молекулы L^1 . По сравнению с галогенидными комплексами он обладает невысокой интенсивностью ФЛ (подобно комплексам Cu(I) с производными 1,10-фенантролина, которые также имеют координационный узел CuN_4). Комплекс $[Cu(L^1)SCN]_n$ имеет полимерное цепочечное строение, интенсивность эмиссии этого комплекса тоже уступает галогенидным комплексам меди(I).

Для всех галогенидных комплексов Cu(I) обнаружена однотипная зависимость интенсивности люминесценции от галогенид-иона. Для всех серий комплексов она возрастает в ряду хлорид-бромид-йодид. Также важно отметить два наблюдения, связанных с интенсивностью ФЛ йодидных комплексов Cu(I). Первое – интенсивность ФЛ возрастает при переходе от двухъядерных комплексов $[Cu_2(L^n)_2I_2]$ к разнолигандным комплексам $[CuL^n(PPh_3)I]$. Второе, было обнаружено, что интенсивность ФЛ двухъядерного комплекса $[Cu_2(L^2)_2I_2]$ превосходит интенсивность ФЛ одноядерного комплекса $[CuL^2I]$.

3.2.5. Детальные фотохимические исследования комплексов $[CuL^1(PPh_3)X]$

Полосы в спектрах поглощения систем $[Cu(NN)(PPh_3)_2]^+$ и $[Cu(NN)(PPh_3)X]$ (NN – N,N-хелатообразующий бидентаный лиганд) относятся к переходам с переносом заряда металл-лиганд (MLCT). Эти полосы отсутствуют в спектрах $[Cu(PPh_3)_2]^+$ и свободного NN-лиганда. Переходы MLCT хорошо известны для соединений $[Cu(NN)_2]^+$ [180]. К тому же растворы комплексов $[Cu(NN)(PPh_3)_2]^+$, $[Cu(NN)(PPh_3)X]$ и $[Cu(NN)_2]^+$ окрашены, в отличие от растворов свободных лигандов.

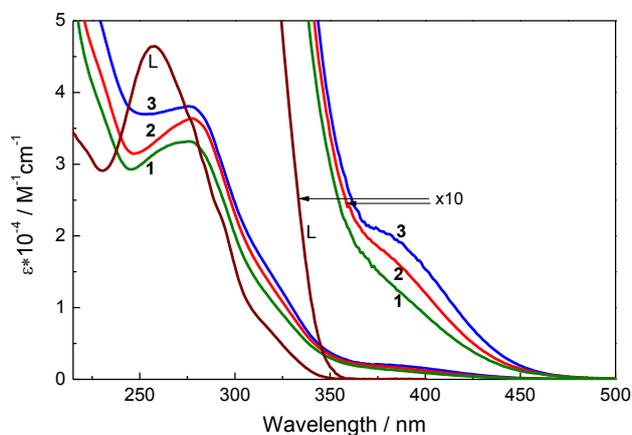


Рис. 149. Оптические спектры поглощения соединения L^1 и комплексов $[CuL^1(PPh_3)X]$ в CH_2Cl_2 (1 – X = Cl, 2 – X = Br, 3 – X = I)

На рисунке 149 приведены оптические спектры поглощения комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$ и соединения L^1 в CH_2Cl_2 , максимумы полос даны в таблице 11. В области 230-350 нм соединение L^1 имеет одну широкую полосу с максимумом при 257 нм и плечами при 293 и 320 нм. Поглощение комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$ в этом интервале, по-видимому, является результатом частичного перекрытия полос соответствующих переходов MLCT и полос, обусловленных внутривольными переходами. Однако полосы и плечи в спектрах комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$ в более длинноволновой области при 375-380 нм определяются только переходами MLCT [168].

Т а б л и ц а 11

Максимумы полос поглощения соединения L^1 и комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$ в CH_2Cl_2			
соединение	максимумы полос поглощения, нм (коэффициент поглощения / $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)		
L^1	257 (46500)	293 пл. (22500)	320 пл. (7200)
$[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$		276 (33150)	318 пл. (10720) 375 пл. (1530)
$[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Br}]$		278 (36370)	318 пл. (13530) 375 пл. (1860)
$[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$		277 (38020)	316 пл. (15990) 375 пл. (2100)

При возбуждении соединения 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. Квантовые выходы и константы излучательных и безызлучательных процессов даны в таблице 12.

Все комплексы $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$ в растворе при возбуждении длиной волны $\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм демонстрируют одинаковые полосы люминесценции при 377 нм с близкими временами жизни и квантовыми выходами ФЛ (табл. 12), которые отвечают внутривольной люминесценции. При возбуждении волной из диапазона 375-450 нм (переходы MLCT) в спектре эмиссии комплекса $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$ обнаруживается новая широкая малоинтенсивная полоса с максимумом при 681 нм (рис. 150) и временем жизни возбужденного состояния около 100 нс. На рисунке 151 показаны кинетические кривые ФЛ комплекса $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$ в CH_2Cl_2 при возбуждении $\lambda = 280$ нм и $\lambda = 377$ нм.

Т а б л и ц а 12

Максимумы полос, квантовые выходы и времена жизни ФЛ для соединения L^1 и комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$ в CH_2Cl_2 . Кинетические кривые аппроксимированны в биэкспоненциальном приближении. В двух последних колонках приведены константы излучательных и безызлучательных переходов

соединение	$\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$	ϕ	$\tau_1/\text{нс}$	$A_1 \tau_1\%$	$\tau_2/\text{нс}$	$A_2 \tau_2\%$	$k_r/\text{с}^{-1}$	$k_{nr}/\text{с}^{-1}$
L^1	377	0.34	1.94	99	3.8	1	1.75×10^8	3.40×10^8
$[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$	377	0.31	1.92	98	4.3	2	1.60×10^8	3.60×10^8
$[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Br}]$	377	0.30	1.86	97	4.1	3	1.61×10^8	3.75×10^8
$[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$	~691	~0.001	25.6	100	-	-	$\sim 1 \times 10^4$	$\sim 1 \times 10^7$
	377	0.295	1.94	98	6.7	2	1.52×10^8	3.63×10^8
	681	~0.003	96	100	-	-	$\sim 3 \times 10^4$	$\sim 1 \times 10^7$

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 излучательной релаксации. При возбуждении волной с $\lambda_{\text{возб}} = 377$ нм комплекс $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ тоже демонстрирует слабую эмиссию из MLCT состояний ($\lambda_{\text{max}} = 680$ нм) с низким квантовым выходом (табл. 12).

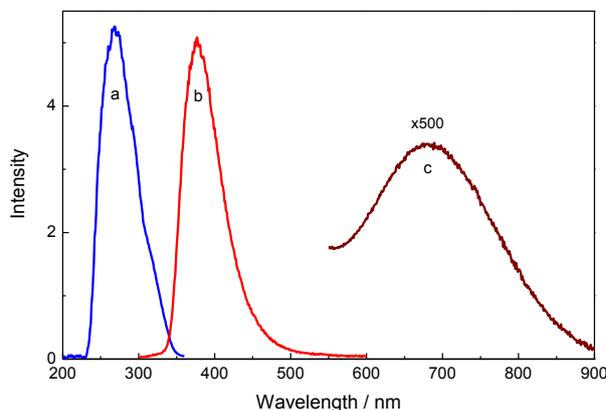


Рис. 150. Спектры возбуждения (a) и ФЛ (b – $\lambda_{\text{возб}} = 270$ нм, c – $\lambda_{\text{возб}} = 420$ нм) комплекса $[\text{CuL}^1(\text{PPH}_3)\text{I}]$ в CH_2Cl_2

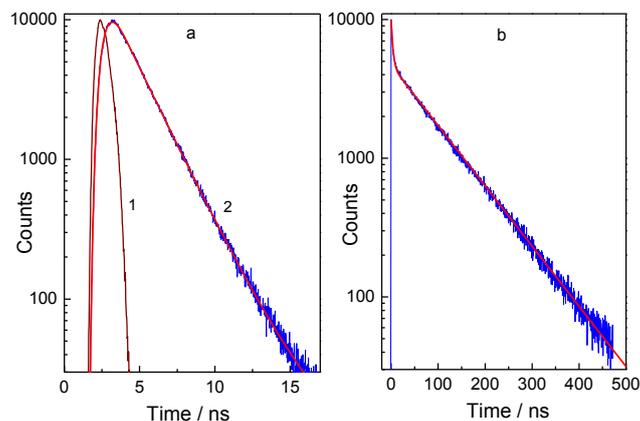


Рис. 151. Кинетические кривые ФЛ для $[\text{CuL}^1(\text{PPH}_3)\text{I}]$ в CH_2Cl_2 . a – возбуждение при 280 нм и регистрация при 377 нм; b – возбуждение при 377 нм и регистрация 680 нм

На рисунке 152 показаны спектры возбуждения и ФЛ соединения L^1 и комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPH}_3)\text{X}]$ в твердом состоянии, на рисунке 153 приведены соответствующие кинетические кривые. Положения максимумов полос в спектрах ФЛ, квантовые выходы и времена жизни возбужденных состояний приведены в таблице 13.

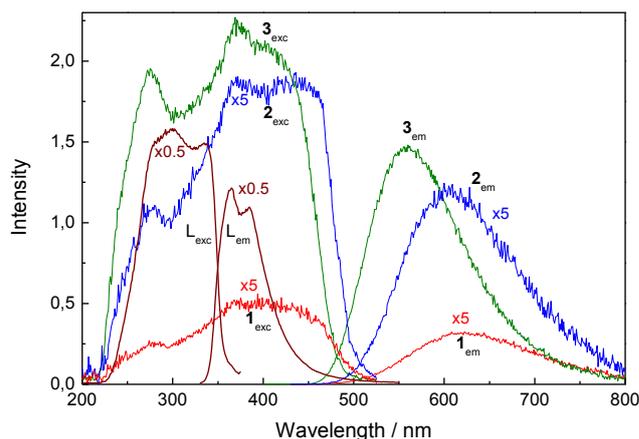


Рис. 152. Спектры возбуждения (L^1_{exc} , 1_{exc} , 2_{exc} , 3_{exc}) и ФЛ (L^1_{em} , 1_{em} , 2_{em} , 3_{em}) соединения L^1 и комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPH}_3)\text{Cl}]$ (1), $[\text{CuL}^1(\text{PPH}_3)\text{Br}]$ (2) и $[\text{CuL}^1(\text{PPH}_3)\text{I}]$ (3) в твердом состоянии

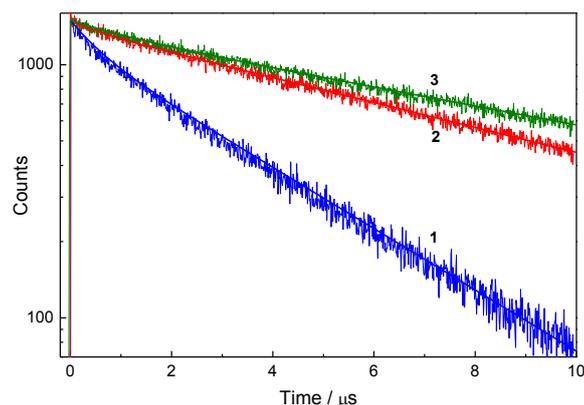


Рис. 153. Кинетические кривые ФЛ комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPH}_3)\text{Cl}]$ (1), $[\text{CuL}^1(\text{PPH}_3)\text{Br}]$ (2) и $[\text{CuL}^1(\text{PPH}_3)\text{I}]$ (3) в твердой фазе. Возбуждение при 375 нм и регистрация при 620 (1), 605 (2) и 560 (3) нм

Таблица 13

Максимумы полос, квантовые выходы и времена жизни ФЛ для соединения L^1 и комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPH}_3)\text{X}]$ в твердой фазе ($\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм). Кинетические кривые аппроксимированы в биэкспоненциальном приближении.

В двух последних колонках приведены константы излучательных и безызлучательных переходов

соединение	$\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$	φ_f	$\tau_1/\text{мкс}$	$A_1 \tau_1/\%$	$\tau_2/\text{мкс}$	$A_2 \tau_2/\%$	$k_r/\text{с}^{-1}$	$k_{nr}/\text{с}^{-1}$
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
$[\text{CuL}^1(\text{PPH}_3)\text{Cl}]$	620	0.0169	0.60 ± 0.04	4%	3.59 ± 0.03	96%	0.47×10^4	2.74×10^5
$[\text{CuL}^1(\text{PPH}_3)\text{Br}]$	605	0.0627	0.58 ± 0.10	0.5%	8.82 ± 0.06	99.5%	0.71×10^4	1.06×10^5
$[\text{CuL}^1(\text{PPH}_3)\text{I}]$	559	0.294	1.22 ± 0.18	1%	11.6 ± 0.16	99%	2.53×10^4	0.61×10^5

В поликристаллическом состоянии соединение L^1 имеет два максимума (365 нм и 385 нм) в спектре ФЛ и неэкспоненциальную кинетику. Для обработки кинетических

кривых использовали биэкспоненциальное приближение, которое наилучшим образом описывало 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 выражение (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 (квантовый выход антрацена 0.93 [156]).

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

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

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

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 таблице 13.

Для порошка соединения L^1 время жизни основной компоненты ($\tau = 2.66$ нс) близко к времени жизни ФЛ в растворе ($\tau = 1.94$ нс). Квантовые выходы для обоих случаев также близки. Таким образом, фотофизические параметры соединения L^1 не слишком изменяются при переходе от раствора к твёрдому состоянию.

Напротив, фотофизические характеристики комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$ в твердом и растворённом состояниях 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 $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ и $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$. Таким образом, эти полосы ФЛ обусловлены переходами из состояний $^3\text{MLCT}$ в основное состояние (рис. 154). Длинные времена жизни (0.6-1.2 мкс) также указывают на этот механизм ФЛ. Для обработки кинетических кривых

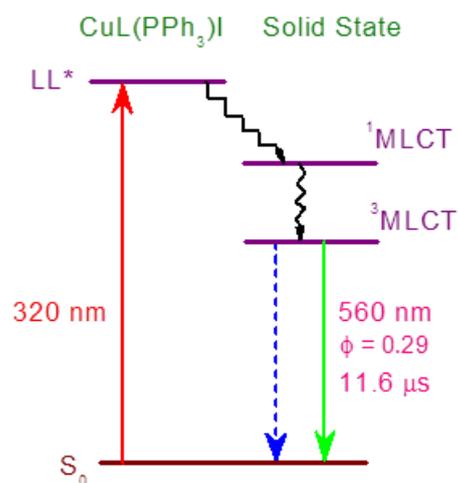


Рис. 154. Механизм люминесценции в комплексе $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$

ФЛ комплексов в твердом состоянии использовали биэкспоненциальное приближение. Время первой компоненты с маленькой амплитудой – $\tau_1 = 0.6-1.2$ мкс, время второй (основной) компоненты – $\tau_2 = 3.6-11.6$ мкс. Эти времена жизни были использованы для расчёта констант излучательных и безызлучательных переходов (табл. 13).

Короткие времена жизни ФЛ ($\tau_1 = 0.6-1.2$ мкс) первой экспоненты могут объясняться существованием молекул комплексов с более быстрыми безызлучательными переходами на поверхности монокристаллов. Недавно Коппенс с коллегами опубликовали две работы, посвященные фотофизическим исследованиям комплекса $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ в твердом состоянии [181]. Биэкспоненциальную кинетику ФЛ этого комплекса авторы объясняют существованием двух различных геометрий комплекса в возбужденном $^3\text{MLCT}$ -состоянии, вследствие разного молекулярного окружения атомов меди.

Квантовый выход $^3\text{MLCT}$ люминесценции комплекса $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$ в твердом состоянии сравним с квантовым выходом внутрiligандной люминесценции этого комплекса в растворе. Интересно, что величины $k_r \sim 10^4 \text{ c}^{-1}$ для $^3\text{MLCT}$ люминесценции комплекса $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$ близки в обоих случаях: в растворе ($\lambda_{\text{max}} = 681 \text{ нм}$) и в твердом состоянии ($\lambda_{\text{max}} = 559 \text{ нм}$). Необходимо заметить, что при переходе от растворов к твердым состояниям для комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ и $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$ происходит подавление безызлучательной релаксации состояний $^3\text{MLCT}$. Это согласуется с возрастанием времён жизни возбуждённого состояния и квантовых выходов ФЛ при переходе от растворов к твердому телу. Уменьшение безызлучательных потерь при переходе от раствора к поликристаллическому образцу можно объяснить следующим образом: в твердом состоянии по сравнению с раствором снижена вероятность искажения тетраэдрической геометрии возбуждённого состояния от тетраэдрической к квадратной (раздел 3.2.1.2.2.), а также уменьшаются колебания молекул (раздел 3.2.1.2.3.).

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. 13), интенсивность люминесценция комплекса $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$ значительно увеличивается в сравнении с бромидным и хлоридным аналогами. 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 $^3\text{MLCT}$, т.е. в этом ряду координационный узел меньше искажается в сторону квадрата [182]. Таким образом, степень искажения комплекса в возбуждённом состоянии уменьшается при переходе от хлоридного ком-

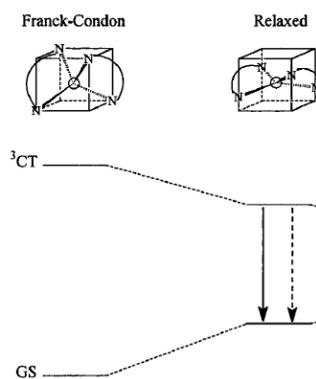


Рис. 155. Корреляции между геометрией возбуждённого состояния и энергетическим зазором НОМО/LUMO

плекса к иодидному. Эта тенденция коррелирует с тенденцией координационных узлов этих комплексов становиться более симметричными, точнее более «тетраэдричными», в том же порядке: Cl-Br-I (раздел 3.2.1.2.2.). 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 (рис. 155) [5]. Известно, что, чем больше зазор между возбуждённым состоянием, из которого происходит эмиссия, и основным состоянием, тем меньше вероятность безызлучательных потерь [182]. 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 возбуждённым состояниями.

Недавно Адачи с коллегами установили, что безызлучательный переход из возбуждённого в основное состояние может быть подавлен не только уменьшением искажения возбуждённого состояния, но и уменьшением колебательного тушения [183]. На рисунках 104-106 показаны ИК-спектры комплексов: полосы колебаний СН- и СН₂-групп, полосы колебаний гетероароматических колец, область низкочастотных колебаний. В ряду Cl < Br < I снижаются частоты колебаний СН- и СН₂-групп и гетероароматических колец, в этой последовательности уменьшаются частоты валентных колебаний Cu-N и Cu-X. Таким образом, этот фактор может давать вклад в уменьшение k_{nr} в ряду $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Cl}] > [\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Br}] > [\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$.

3.2.6. Комплексы меди(I) с лигандами HL⁴ и HL⁵

3.2.6.1. Синтез комплексов меди(I) с лигандами HL⁴ и HL⁵

Исследование люминесцентных свойств серий комплексов галогенидов меди(I) с Lⁿ (n = 1, 2, 3) (разделы 3.2.1.5. и 3.2.2.4.), 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 меди(I). Принимая это во внимание, при получении комплексов меди(I) с соединениями HL⁴ и HL⁵ мы сосредоточились только на синтезе комплексов иодида меди(I), как потенциально обладающих наибольшей интенсивностью люминесценции.

3.2.6.1.1. Синтез комплексов $[\text{Cu}_2(\text{HL}^n)_2\text{I}_2]$ (n = 4, 5)

Комплексы $[\text{Cu}_2(\text{HL}^n)_2\text{I}_2]$ (n = 4, 5) были получены по реакциям CuI и HLⁿ в ацетонитрильных растворах при мольном соотношении реагентов 1:1 (схема 7) [179]. Оба комплекса обладают очень низкой растворимостью как в MeCN, так и в CHCl₃. Монокристаллы комплексов не удаётся получить медленной кристаллизацией из смеси CuI и HLⁿ вследствие выпадения в осадок поликристаллических образцов комплексов. Кристаллизацию этих соединений проводили в U-образной трубке: медленной диффу-

зией растворов CuI в MeCN и HLⁿ в MeCN навстречу друг другу через слой хлороформа или агар-агара. В течение нескольких недель в промежуточном слое выросли красные, хорошо огранённые монокристаллы комплекса [Cu₂(HL⁴)₂I₂] или [Cu₂(HL⁵)₂I₂].

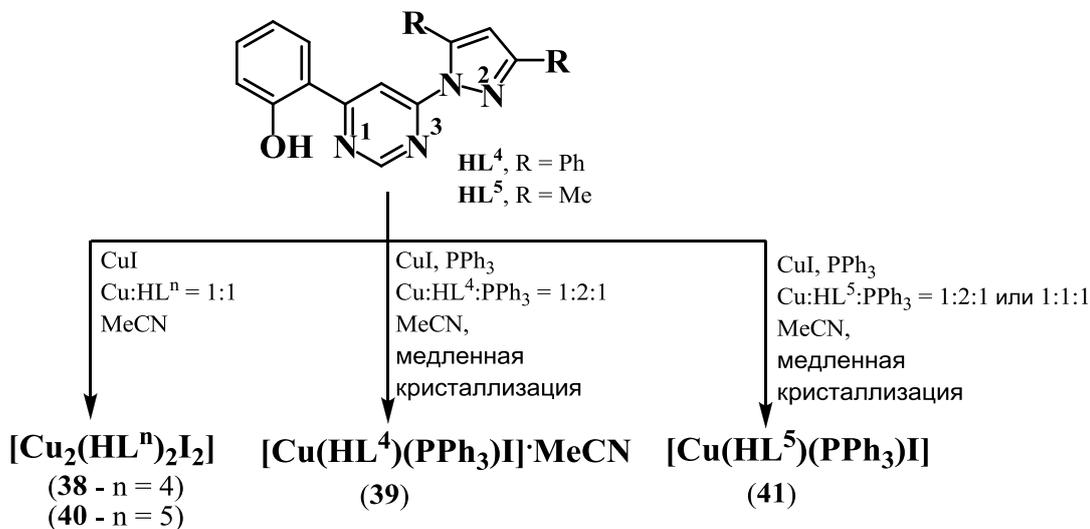


Схема 7. Синтез комплексов меди(I) с HL⁴ и HL⁵

3.2.6.1.2. Синтез комплекса [Cu(HL⁴)(PPh₃)I]·MeCN

Разнолигандный комплекс иодида меди(I), содержащий координированные молекулы HL⁴ и PPh₃, сначала пытались получить по методикам близким к синтезу комплексов [CuLⁿ(PPh₃)I] (n = 1, 2) (разделы 3.2.1.2.1. и 3.2.2.1.). К сожалению, из раствора выпадают только бесцветные прозрачные небольшие кристаллы комплекса иодида меди(I) с трифенилфосфином – [Cu(PPh₃)I]₄·MeCN (строение установлено по данным РСА), без координированного соединения HL⁴. Логичным шагом было увеличить концентрацию соединения HL⁴ в реакционной смеси. В результате медленной кристаллизации ацетонитрильного раствора содержащего CuI, HL⁴ и PPh₃ в мольном соотношении 1:2:1 были получены крупные оранжевые кристаллы (схема 7) [175]. По данным РСА монокристаллы имеют состав – [Cu(HL⁴)(PPh₃)I]·MeCN. Наряду с оранжевыми кристаллами комплекса из реакционной смеси выпадают длинные игольчатые кристаллы HL⁴. При осторожном нагревании раствора, содержащего монокристаллы комплекса и соединения HL⁴, кристаллы последнего постепенно растворяются, что позволяет выделить комплекс в чистом виде.

В течение недели оранжевые кристаллы [Cu(HL⁴)(PPh₃)I]·MeCN мутнеют и растрескиваются, это, по-видимому, свидетельствует об удалении молекул MeCN. Это было подтверждено данными СНН-анализа и ИК-спектроскопии. Для свежеприготовленного образца комплекса [Cu(HL⁴)(PPh₃)I]·MeCN массовое содержание элементов С, Н и N подтверждает содержание в комплексе молекулы ацетонитрила и согласуется с формулой [Cu(HL⁴)(PPh₃)I]·MeCN. В ИК-спектре этого образца выделена полоса соответствующая колебаниям связи C≡N (2252 см⁻¹). Через 2 месяца кристаллы разру-

шаются, и ацетонитрил полностью удаляется из этого комплекса. Согласно CHN-анализу полностью выветрившиеся кристаллы имеют состав $[\text{Cu}(\text{HL}^4)(\text{PPh}_3)\text{I}]$.

Получить поликристаллический образец этого комплекса не удастся вследствие того, что при быстром удалении растворителя из реакционной смеси выпадает мелкий белый порошок, не растворимый в хлороформе и ацетонитриле – комплекс иодида меди(I) с трифенилфосфином, который, согласно данным CHN-анализа, имеет состав, близкий к $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{I}]_4 \cdot \text{MeCN}$.

3.2.6.1.3. Синтез комплекса $[\text{Cu}(\text{HL}^5)(\text{PPh}_3)\text{I}]$

Комплекс $[\text{Cu}(\text{HL}^5)(\text{PPh}_3)\text{I}]$ был получен из ацетонитрильного раствора, содержащего CuI , HL^5 и PPh_3 . При соотношении реагентов $\text{CuI} : \text{HL}^5 : \text{PPh}_3 = 1:1:1$ кристаллизация приводит к получению смеси двух сортов кристаллов – бесцветных, являющихся комплексом иодида меди(I) с PPh_3 , и ярко-оранжевых, которые по данным РСА имеют состав $[\text{Cu}(\text{HL}^5)(\text{PPh}_3)\text{I}]$. Бесцветные кристаллы практически нерастворимы в MeCN и CHCl_3 , что сильно затрудняет выделение чистых кристаллов комплекса $[\text{Cu}(\text{HL}^5)(\text{PPh}_3)\text{I}]$. При проведении кристаллизации при соотношении реагентов $\text{CuI} : \text{HL}^5 : \text{PPh}_3 = 1:2:1$ побочным продуктом при кристаллизации комплекса меди(I) с HL^5 и PPh_3 являются длинные бесцветные кристаллы соединения HL^5 , которые можно растворить либо аккуратным нагреванием раствора, либо добавлением CHCl_3 . Как и при синтезе комплекса $[\text{Cu}(\text{HL}^4)(\text{PPh}_3)\text{I}] \cdot \text{MeCN}$ попытки быстрого осаждения комплекса $[\text{Cu}(\text{HL}^5)(\text{PPh}_3)\text{I}]$ приводят к получению комплекса $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{I}]_4 \cdot \text{MeCN}$.

3.2.6.2. Строение комплексов меди(I) с лигандами HL^4 и HL^5

Строение комплексов $[\text{Cu}_2(\text{HL}^n)_2\text{I}_2]$ ($n = 4, 5$)

Комплексы $[\text{Cu}_2(\text{HL}^4)_2\text{I}_2]$ и $[\text{Cu}_2(\text{HL}^5)_2\text{I}_2]$ имеют двухъядерное молекулярное строение (рис. 156-157). Строение координационных узлов и двухъядерного фрагмента Cu_2I_2 аналогичны описанным выше для двухъядерных комплексов иодида меди(I) с L^n ($n = 1, 2, 3$) (разделы 3.2.1.1.4., 3.2.2.2. и 3.3.2.3.2.).

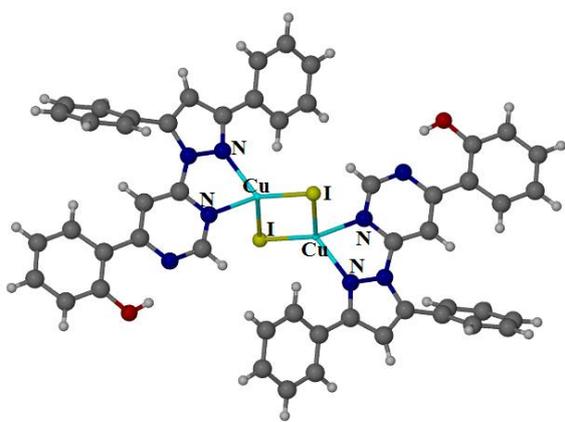


Рис. 156. Строение комплекса $[\text{Cu}_2(\text{HL}^4)_2\text{I}_2]$

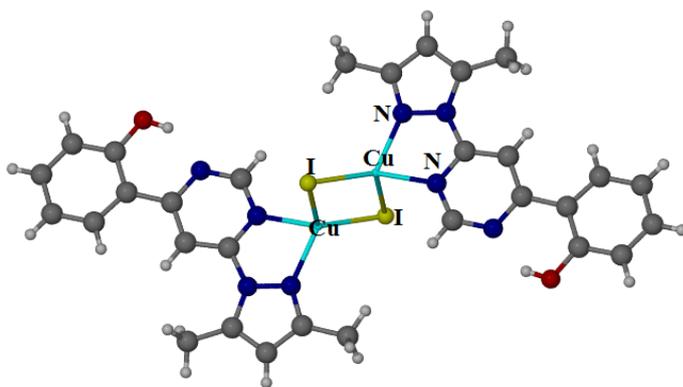


Рис. 157. Строение комплекса $[\text{Cu}_2(\text{HL}^5)_2\text{I}_2]$

В молекулах комплексов $[\text{Cu}_2(\text{HL}^4)_2\text{I}_2]$ и $[\text{Cu}_2(\text{HL}^5)_2\text{I}_2]$ найдены короткие внутримолекулярные связи между атомом N^1 пиримидинового цикла и атомом Н гидроксигруппы.

фенильной группы ($H \cdots N$ 1.823 Å, $N \cdots O$ 2.568 Å для $[Cu_2(HL^4)_2I_2]$ и $H \cdots N$ 1.816 Å, $N \cdots O$ 2.560 Å для $[Cu_2(HL^5)_2I_2]$). Водородные связи в комплексах ($H \cdots N$ и $N \cdots O$) несколько короче соответствующих связей в соединениях HL^4 и HL^5 .

Строение комплексов $[Cu(HL^4)(PPh_3)I] \cdot MeCN$ и $[Cu(HL^5)(PPh_3)I]$

Комплексы $[Cu(HL^4)(PPh_3)I] \cdot MeCN$ и $[Cu(HL^5)(PPh_3)I]$ имеют одноядерное молекулярное строение (рис. 158-159). Координационный узел атомов меди в комплексах – искажённый тетраэдр CuN_2PI . Для внутримолекулярной водородной связи $OH \cdots N$ в комплексе $[Cu(HL^4)(PPh_3)I] \cdot MeCN$ расстояние $H \cdots N$ составляет 1.865 Å ($N \cdots O$ 2.599 Å), в комплексе $[Cu(HL^5)(PPh_3)I]$ расстояние $H \cdots N$ составляет 1.837 Å ($N \cdots O$ 2.562 Å).

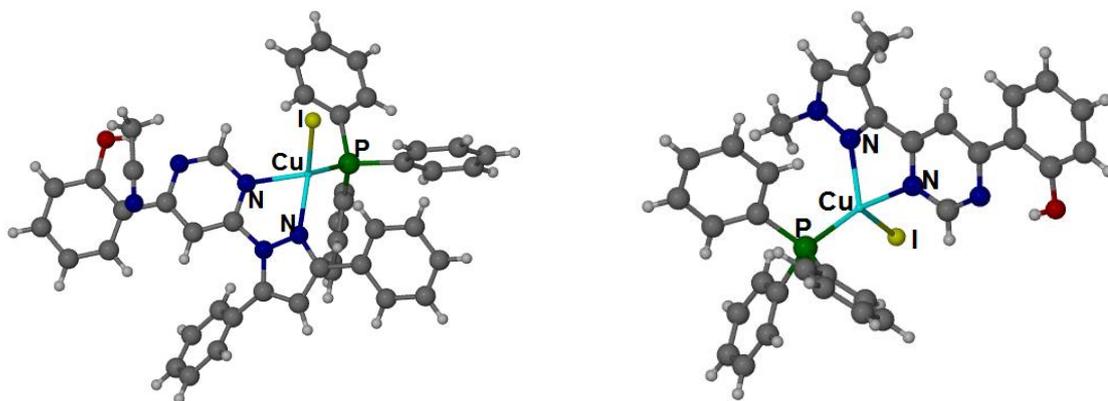


Рис. 158. Строение комплекса $[Cu(HL^4)(PPh_3)I] \cdot MeCN$

Рис. 159. Строение комплекса $[Cu(HL^5)(PPh_3)I]$

3.2.6.3. ИК-спектры комплексов меди(I) с лигандами HL^4 и HL^5

В области $3060-1490 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектров комплексов $[Cu_2(HL^4)_2I_2]$ и $[Cu(HL^4)(PPh_3)I] \cdot MeCN$ выделены полосы колебаний CH -групп, ароматических и гетероароматических колец, которые смещены относительно полос в ИК-спектре соединения HL^4 (табл. 14). В низкочастотной области ИК-спектров комплексов выделены полосы колебаний $Cu-N$ и $Cu-I$ (табл. 14).

В средней области ИК-спектра комплекса $[Cu(HL^4)(PPh_3)I] \cdot MeCN$ выделены полосы, отвечающие колебаниям фрагмента CPC координированной молекулы PPh_3 . Из таблицы 14 видно, что эти полосы несколько смещены в сравнении с их положением в ИК-спектре свободного PPh_3 . Стоит отметить, что в ИК-спектре соединения HL^4 в области $600-500 \text{ см}^{-1}$ полосы отсутствуют, таким образом, полосы при $517, 510, 500 \text{ см}^{-1}$ в спектре комплекса **39** однозначно можно отнести к колебаниям координированной молекулы PPh_3 .

В ИК-спектре свежего комплекса $[Cu(HL^4)(PPh_3)I] \cdot MeCN$ обнаружена полоса при 2251 см^{-1} , которая относится к колебанию связи $C \equiv N$ молекулы ацетонитрила, входящей в состав комплекса. Эта полоса была выделена в ИК-спектрах двух разных образцов комплекса **39**, которые были выделены в день записи ИК-спектров. В спектре разложившегося комплекса, который по данным элементного анализа отвечает формуле

[Cu(HL⁴)(PPh₃)I], полоса в области 2245-2255 см⁻¹, отвечающая колебаниям C≡N, отсутствует.

В области 3060-2800 см⁻¹ в ИК-спектрах комплекса [Cu₂(HL⁵)₂I₂] и соединения HL⁵ выделены полосы колебаний СН- и СН₃-групп, в области 1600-1480 см⁻¹ выделены полосы колебаний ароматических и гетероароматических колец (табл. 14).

Т а б л и ц а 14

Основные колебательные частоты в ИК-спектрах комплексов 38-39 и соединений HL⁴, HL⁵, PPh₃ (см⁻¹)

соединение	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CH}_3)$	$(\nu+\delta)_{\text{кольца}}$	СРС	$\nu(\text{Cu-N})$	$\nu(\text{Cu-I})$
HL ⁴	3055	-	1579, 1557, 1497, 1473	-	-	-
38 [Cu ₂ (HL ⁴) ₂ I ₂]	3056	-	1581, 1530, 1495	-	287, 272	162
39 [Cu(HL ⁴)(PPh ₃)I]·MeCN	3044	-	1592, 1580, 1530, 1494	517, 510, 500	287, 262	217
HL ⁵	3056	2923, 2854	1594, 1568, 1541, 1487	-	-	-
40 [Cu ₂ (HL ⁵) ₂ I ₂]	3026	2921, 2853	1597, 1573, 1531, 1495	-	-	-
PPh ₃				515, 500, 494	-	-

3.2.6.4. Фотолюминесценция комплексов меди(I) с лигандами HL⁴ и HL⁵

Качественно было обнаружено, что соединения HL⁴ и HL⁵ и полученные с этими лигандами комплексные соединения меди(I) обладают ФЛ в видимой области спектра (рис.160-161). Комплекса [Cu(HL⁵)(PPh₃)I] имеет крайне слабое свечение, поэтому его ФЛ свойства далее не рассматриваются.



Рис. 160. Свечение соединения HL⁴ и комплексов [Cu₂(HL⁴)₂I₂], [Cu(HL⁴)(PPh₃)I]·MeCN



Рис. 161. Свечение соединения HL⁵ и комплексов [Cu₂(HL⁵)₂I₂], [Cu(HL⁵)(PPh₃)I]

На рисунках 162-163 приведены спектры возбуждения и эмиссии твердофазных комплексов меди(I) с HL⁴ и HL⁵, а также соединений HL⁴ и HL⁵ ($\lambda_{\text{возб.}} = 320$ нм), полученные на спектрофлуориметре FLS920 (Edinburg Instruments) при комнатной температуре. Для этих соединений были сделаны оценки квантовых выходов ФЛ и времён жизни возбуждённых состояний (табл. 15).

Комплексы с HL⁴ обладают фосфоресценцией с микросекундными временами жизни в оранжевой области спектра, соединение HL⁴ демонстрирует флуоресценцию ($\tau \sim 0.3$ нс, табл. 15). Интенсивность люминесценции комплексов превосходит интенсивность эмиссии свободного HL⁴, квантовый выход ФЛ комплексов 38, 39 и 39а на два порядка превышает данную характеристику для соединения HL⁴ (табл. 15).

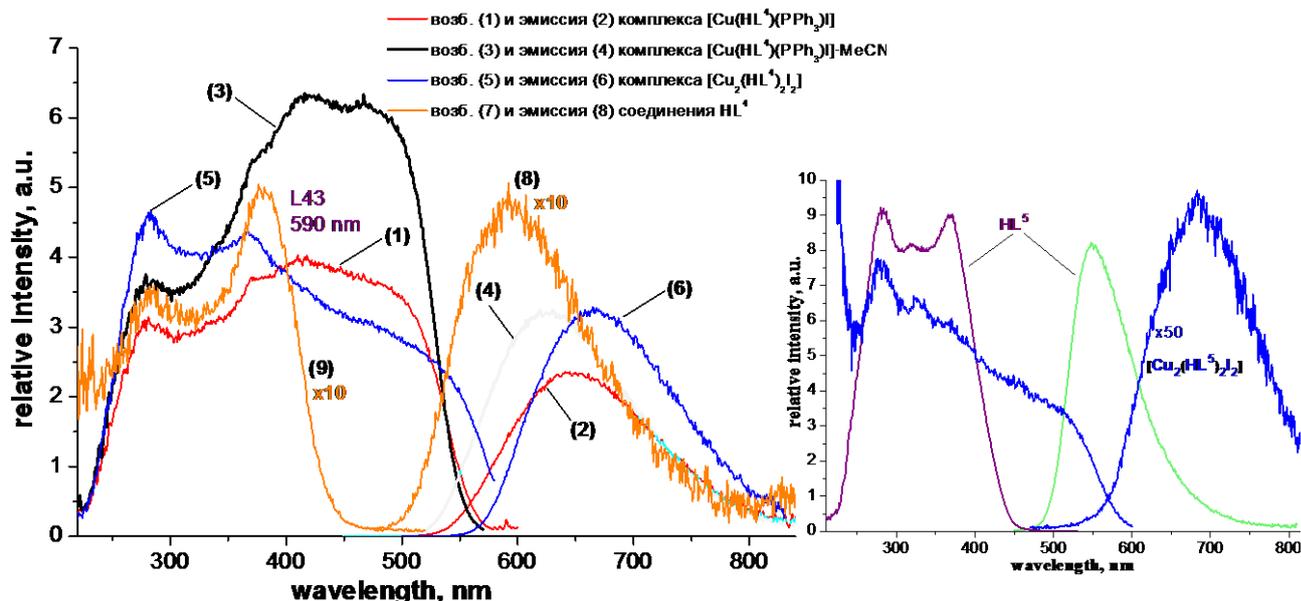


Рис. 162. Спектры возбуждения и эмиссии комплексов 38, 39, 39a и соединения HL⁴

Рис. 163. Спектры возбуждения и эмиссии комплекса 40 и соединения HL⁵

Комплекс [Cu₂(HL⁵)₂I₂] обладает очень слабой эмиссией в сравнении с соединением HL⁵ (рис. 163, табл. 15).

Таблица 15

Максимумы полос, квантовые выходы и времена жизни ФЛ для комплексов меди(I), соединений HL⁴ и HL⁵ в твердой фазе ($\lambda_{\text{возб}} = 320 \text{ нм}$)

соединение	$\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$	φ	$\tau/\text{нс}$
HL ⁴	596	0.0022	$\tau_1 = 0.29 \pm 0.01$ (70.80%) $\tau_2 = 0.61 \pm 0.02$ (29.20%)
39a [Cu(HL ⁴)(PPh ₃)I]	650	0.10	$\tau_1 = 349 \pm 42$ (1.05%) $\tau_2 = 3812 \pm 15$ (98.95%)
39 [Cu(HL ⁴)(PPh ₃)I]·MeCN	628	0.15	$\tau_1 = 1303 \pm 97$ (0.5%) $\tau_2 = 6128 \pm 12$ (99.5%)
38 [Cu ₂ (HL ⁴) ₂ I ₂]	668	0.15	$\tau_1 = 349 \pm 42$ (1.05%) $\tau_2 = 3812 \pm 15$ (98.95%)
HL ⁵	550	0.27	$\tau = 1.87 \pm 0.01$
40 [Cu ₂ (HL ⁵) ₂ I ₂]	693	0.0095	

3.2.7. Исследование фотолюминесценции комплексов Cu(I) при разных температурах

Как правило, люминесценция комплексов меди(I) обусловлена различными механизмами. Неодинаковый вклад этих переходов в эмиссию при разных температурах является ответственным за термохромизм люминесценции в комплексах Cu(I). Для двухъядерных комплексов [Cu₂(L¹)₂I₂], [Cu₂(L²)₂I₂], [Cu₂(L³)₂I₂] и [Cu₂(HL⁴)₂I₂] были получены спектры ФЛ при двух температурах – 300 К и 80 К. В спектрах комплексов [Cu₂(Lⁿ)₂I₂] (n = 1, 2, 3) при охлаждении наблюдается смещение полосы эмиссии в длинноволновую область примерно на 20 нм (рис. 164-166).

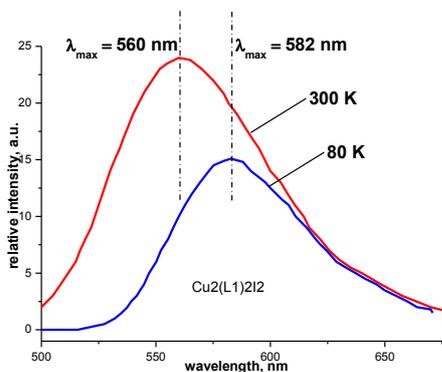


Рис.164. Спектры ФЛ комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ при 300 К и 80 К.

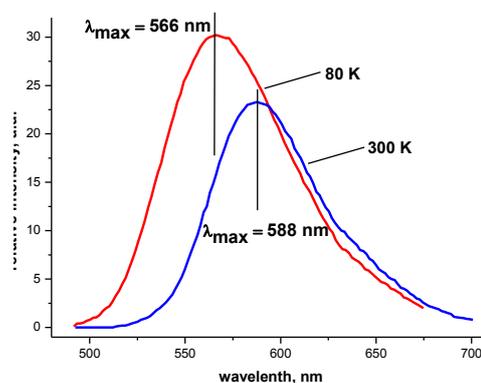


Рис.165. Спектры ФЛ комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$ при 300 К и 80 К.

При исследовании ФЛ при 80 К интересный эффект наблюдается для комплекса $[\text{Cu}_2(\text{HL}^4)_2\text{I}_2]$ (рис. 167). При 80 К интенсивность длинноволновой компоненты возрастает по сравнению с интенсивностью коротковолновой.

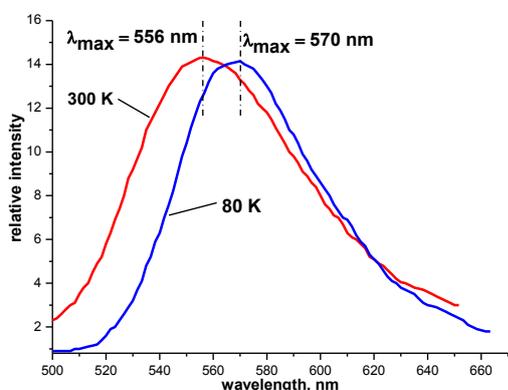


Рис. 166. Спектры ФЛ комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2\text{I}_2]$ при 300 К и 80 К

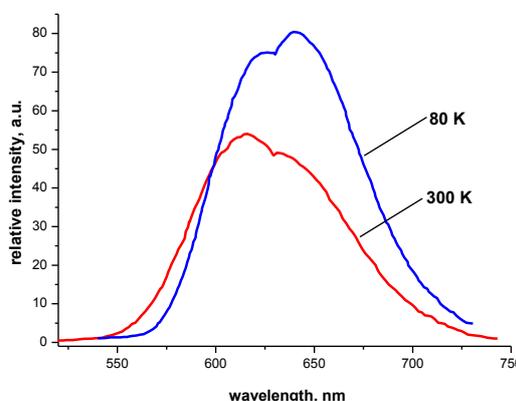


Рис. 167. Спектры ФЛ комплекса $[\text{Cu}_2(\text{HL}^4)_2\text{I}_2]$ при 300 К и 80 К

Для полимерного комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{SCN}]_n$ наблюдается смещение полосы ФЛ примерно на 100 нм при понижении температуры до 80 К, в отличие от двухъядерных комплексов меди(I) полоса смещается в коротковолновую область (рис. 168). Интересно, что подобное поведение ранее было найдено для кубановых кластеров $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{Pu}_4]$ [4,14]. При 300 К в спектрах эмиссии этих соединений наблюдается полоса в области 580-690 нм, при охлаждении она исчезает и появляется новая полоса в области 430-500 нм.

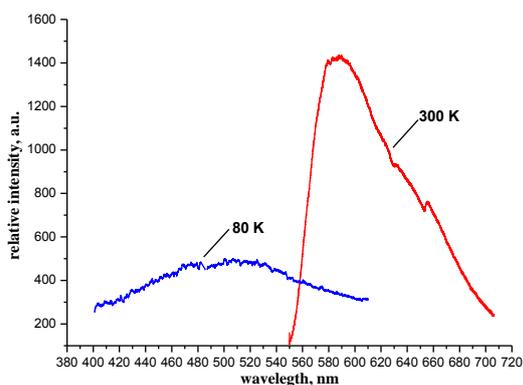


Рис. 168. Спектры ФЛ комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{SCN}]_n$ при 300 К и 80 К

3.3. Смешанновалентные комплексы меди(I,II)

Комплексные соединения, содержащие в своём составе металлы в двух степенях окисления, представляют интерес как соединения в которых может происходить внутримолекулярный перенос электрона. Перенос электрона между Cu(I) и Cu(II) главным образом важен в области химических и биохимических каталитических систем. Биологическая значимость таких соединений определяется их тесной структурной связью с центрами металлосодержащих ферментов, т.е. смешанновалентные соединения меди(I,II) могут рассматриваться как модели для исследования двухъядерных центров в медьсодержащих белках [184]. В литературе отмечается хорошая электронная проводимость комплексов Cu(I,II) [185]. Известен ряд комплексов Cu(I,II) обладающих люминесценцией [62-64].

Для описания смешанновалентных комплексов используют классификацию Робина и Дея, разделяя все смешанновалентные комплексы меди(I,II) на 3 класса. К первому классу, самому многочисленному, относят комплексы, в которых электрон локализован на одном атоме меди, т.е. можно выделить ионы Cu^+ и Cu^{2+} . Ко второму классу относят комплексы с неполной делокализацией электрона. Третий класс составляют комплексные соединения, в которых электрон полностью делокализован по двум атомам меди [184,186].

3.3.1. Смешанновалентные комплексы меди(I,II) с лигандом L^1

3.3.1.1. Синтез комплексов меди(I,II) с лигандом L^1

Известно, что при стоянии растворов комплексов бромид меди(II) с пиразолилпиримидиновыми лигандами происходит восстановление Cu(II) до Cu(I), восстановителем, по-видимому, является бромид-ион (схема 8). Последующая кристаллизация позволяет выделить комплексы бромид меди(I) в твёрдую фазу [97,115].

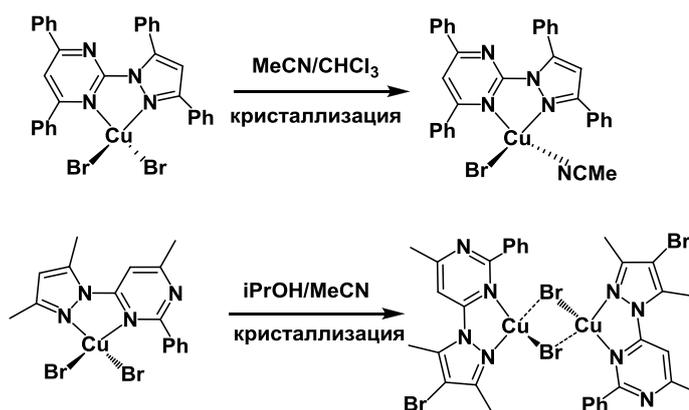


Схема 8. Получение комплексов бромид меди(I) с пиразолилпиримидинами

При этом может наблюдаться и бромирование пиразольного цикла в молекуле лиганда, как например, в работе [97], где в качестве лиганда выступал 4-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-6-метил-2-фенилпиримидин (схема 8). Этому способствует наличие менее объёмных и более электронодонорных метильных групп в пиразольном кольце молекулы лиганда по сравнению с лигандом 2-(3,5-дифенил-1H-пиразол-1-ил)-4,6-

дифенилпиримидином, рассматриваемым в [115], в пиразольном кольце которого находятся фенильные заместители. В работе [44] комплекс бромида Cu(I) с 2-(1-метил-1*H*-пиразол-5-ил)пиримидином получается посредством восстановления Cu(II) бромид-ионом. Мы планировали использовать подобный подход для получения комплексов бромида меди(I) с L^1 . По аналогии с результатами работ [97,115] мы ожидали получения одноядерных или двухъядерных комплексов меди(I), причём, поскольку в положениях 3 и 5 пиразольного цикла присутствуют фенильные группы, полагали, что бромирование положения 4 пиразольного цикла наблюдаться не будет. Однако при стоянии раствора комплекса $[\text{Cu}(L^1)_2\text{Br}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_6]$ в смеси $\text{CHCl}_3/\text{MeCN}$ (1:1) были получены чёрно-коричневые кристаллы смешанновалентного комплекса бромида меди(I,II), структура которого по данным РСА соответствует формуле $[\text{Cu}_2(L^1)_2\text{Br}_3]\cdot\text{CHCl}_3$ (**5b**) (схема 9).

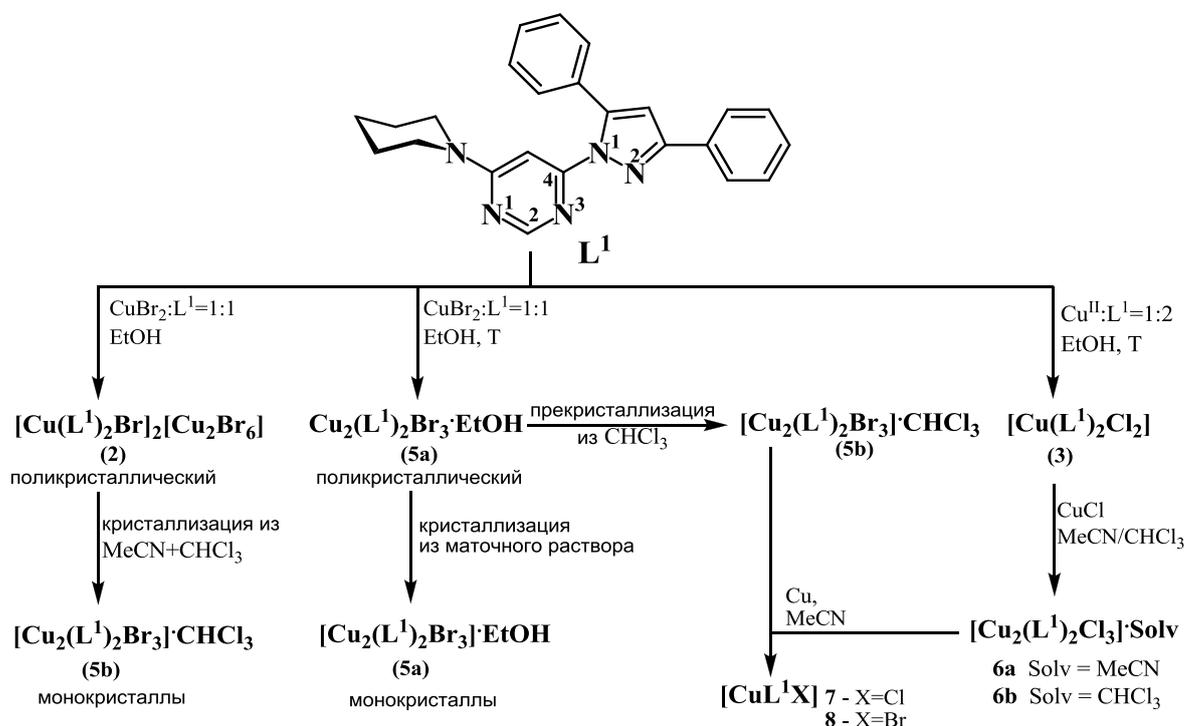


Схема 9. Синтез смешанновалентных комплексов меди(I,II) с L^1

При проведении реакции CuBr_2 и L^1 (мольное соотношение $\text{Cu}^{II}:L^1 = 1:1$) в этанольном растворе при нагревании был получен визуально неоднородный порошок, состав которого, тем не менее, по данным анализа на металл, близок к $\text{Cu}_2(L^1)_2\text{Br}_3\cdot\text{EtOH}$ (схема 9). Из маточного раствора были выделены чёрно-коричневые огранённые кристаллы соединения $[\text{Cu}_2(L^1)_2\text{Br}_3]\cdot\text{EtOH}$ (**5a**). Перекристаллизация этого неоднородного порошка из CHCl_3 приводит к получению чёрно-коричневых кристаллов комплекса $[\text{Cu}_2(L^1)_2\text{Br}_3]\cdot\text{CHCl}_3$. Следует отметить, что процесс получения смешанновалентного комплекса бромида меди(I,II) можно провести в одну стадию осуществив синтез при нагревании (мольное соотношение $\text{CuBr}_2:L^1 = 1:1$) без промежуточного выделения $[\text{Cu}(L^1)_2\text{Br}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_6]$. Последующая кристаллизация приводит к получению хорошо огранённых чёрно-коричневых кристаллов $[\text{Cu}_2(L^1)_2\text{Br}_3]\cdot\text{CHCl}_3$ (схема 9).

С целью получения симметричного смешанновалентного комплекса $[(L^1)_2CuBr(\mu-Br)BrCu(L^1)_2]$ была проведена реакция соединения $[Cu_2(L^1)_2Br_3] \cdot CHCl_3$ с L^1 в $CHCl_3$ при мольном соотношении $5b:L^1 = 1:2$, но при этом были выделены только кристаллы исходного комплекса **5b**.

Получив смешанновалентные комплексы меди(I,II) с бромид-ионом (**5a** и **5b**), мы попробовали синтезировать их хлоридные аналоги – соединения **6a** и **6b** (схема 9). Соединение **6a** получали по реакции $[Cu(L^1)_2Cl_2]$ и $CuCl$ в смеси $CHCl_3/MeCN$ (избыток $MeCN$). Для предотвращения окисления меди(I) все операции проводили в атмосфере аргона, во время приготовления раствора $CuCl$ для предотвращения окисления меди(I) в раствор добавляли металлическую медь. По данным элементного анализа и РСА соединение было идентифицировано, как $[Cu_2(L^1)_2Cl_3] \cdot MeCN$. При проведении данной реакции в смеси $CHCl_3/MeCN$ (избыток $CHCl_3$) было получено соединение **6b**, которое по данным элементного анализа и РСА имеет состав $[Cu_2(L^1)_2Cl_3] \cdot CHCl_3$ (схема 9).

Значения $\mu_{эфф}$ для комплексов $[Cu_2(L^1)_2Cl_3] \cdot MeCN$ и $[Cu_2(L^1)_2Br_3] \cdot CHCl_3$ составляют 1.77 и 1.86 М.Б., соответственно. Эти величины $\mu_{эфф}$ близки к значению чисто спинового магнитного момента (1.73 М.Б.) для невзаимодействующих ионов Cu^{2+} со спином $S = 1/2$ и $g = 2$.

Комплексы **5b** и **6a** могут быть восстановлены металлической медью в ацетонитрильных растворах до комплексов одновалентной меди – $[CuL^1X]$ (**7** и **8**, схема 9).

3.3.1.2. Строение комплексов $[Cu_2(L^1)_2Br_3] \cdot EtOH$, $[Cu_2(L^1)_2Br_3] \cdot CHCl_3$, $[Cu_2(L^1)_2Cl_3] \cdot MeCN$, $[Cu_2(L^1)_2Cl_3] \cdot CHCl_3$

Смешанновалентные комплексы меди(I,II) (**5a**, **5b**, **6a** и **6b**) имеют молекулярное двухъядерное строение (рис. 169 и 170), атомы меди соединены мостиковым галогенид-ионом (Cl^- или Br^-). К атому Cu^I координированы две молекулы L^1 бидентатно-циклическим способом и мостиковый галогенид-ион. Таким образом, координационный узел атомов Cu^I в смешанновалентных соединениях **5a**, **5b**, **6a** и **6b** – искажённая квадратная пирамида: для $[Cu_2(L^1)_2Br_3] \cdot EtOH$ параметр τ составляет 0.115, для $[Cu_2(L^1)_2Br_3] \cdot CHCl_3$ – 0.003, для $[Cu_2(L^1)_2Cl_3] \cdot MeCN$ – 0.025, для $[Cu_2(L^1)_2Cl_3] \cdot CHCl_3$ – 0.018.

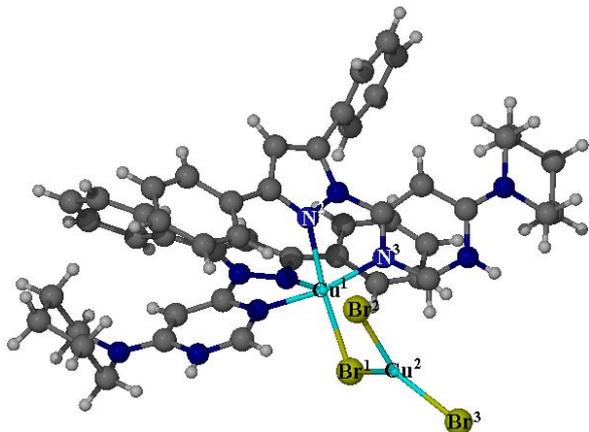


Рис. 169. Строение комплекса $[Cu(L^1)_2Br_3] \cdot CHCl_3$

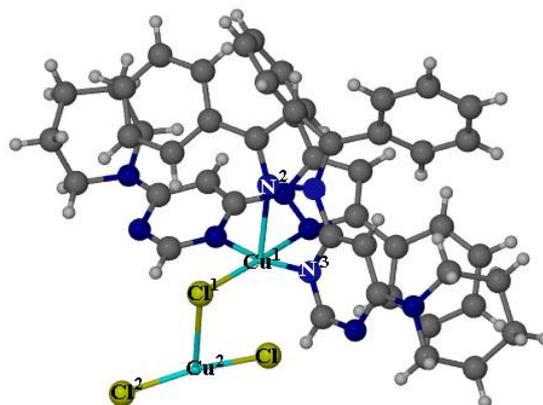


Рис. 170. Строение комплекса $[Cu_2(L^1)_2Cl_3] \cdot MeCN$

К атому Cu^2 во всех комплексах координированы три галогенид-иона, координационный узел – плоский треугольник (для $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_3]\cdot\text{MeCN}$ сумма углов в координационном узле атома Cu^2 составляет 359.6° , для $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_3]\cdot\text{CHCl}_3$ – 359.98° , для $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Br}_3]\cdot\text{EtOH}$ – 359.7° , для $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Br}_3]\cdot\text{CHCl}_3$ – 360°). В комплексах меди(I,II), так же как и в комплексах меди(II), наблюдается несимметричность металлоциклов CuN_3C , причём один металлоцикл более искажён, чем другой (расстояния $\text{Cu}-\text{N}^3$ для обоих металлоциклов лежат в диапазоне $1.922\text{--}1.995$ Å, расстояния $\text{Cu}-\text{N}^2$ – $2.101\text{--}2.150$ Å и $2.409\text{--}2.423$ Å), значения двугранных углов $\text{N}^3\text{--C}^4\text{--N}^1\text{--N}^2$ лежат в диапазоне $21.10^\circ\text{--}23.79^\circ$.

Состав комплексов бромида меди(I,II) – **5a** и **5b** – отличается только молекулами растворителя, входящими в кристаллическую структуру. В молекулах комплексов наблюдается различие расстояний от атома Cu^2 до мостикового и концевых бромид-ионов (≈ 2.3 Å и ≈ 2.5 Å соответственно). Координационный узел атома Cu^1 дополняется до искажённого октаэдра за счёт дополнительного контакта $\text{Cu}^1\text{--Br}^2$ с расстояниями 2.962 Å и 3.205 Å для **5a** и **5b** соответственно. Угол $\text{Br}^2\text{--Cu}^2\text{--Br}^3$ составляет 139.71° для комплекса **5a** и 140.04° для комплекса **5b**.

Координационный узел атома Cu^2 в комплексах **6a** и **6b** несколько отличается от такового в комплексах бромида меди(I,II). В этих структурах связь $\text{Cu}^2\text{--}(\mu\text{-Cl}^1)$ (**6a** – 2.824 Å, **6b** – 3.036 Å) больше, чем аналогичные связи в комплексах **5a** и **5b** (2.458 Å, 2.442 Å). Фрагмент $\text{Cl}^2\text{--Cu}^2\text{--Cl}^3$ близок к линейному, для комплекса **6a** этот угол составляет 164.82° , для **6b** – 166.55° , что значительно больше, чем аналогичный угол для комплексов **5a** и **5b**.

3.3.1.3. ИК-спектры комплексов меди(I,II) с лигандом L^1

В спектрах смешанновалентных комплексов меди **5b** и **6b** выделены полосы колебаний групп CN в области $3150\text{--}3010$ cm^{-1} , CH_2 -группы в области $2980\text{--}2850$ cm^{-1} и валентно-деформационных колебаний колец в области $1630\text{--}1480$ cm^{-1} (табл. 16). Положения этих полос смещены относительно их положений в спектре соединения L^1 . Нужно отметить, что для комплексов **6b** и **5b** положения и количество полос в средней области спектра практически совпадают между собой, что говорит о сходном строении этих соединений. При сравнении спектров комплексов **6b** и **5b** – $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{X}_3]\cdot\text{CHCl}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) – с ИК-спектром CHCl_3 просматривается интенсивная полоса около 760 cm^{-1} , обусловленная, по-видимому, колебаниями молекулы CHCl_3 (в спектре CHCl_3 наблюдаются две характерные полосы – при 760 cm^{-1} и при 1200 cm^{-1}) [187]. В низкочастотной области спектра комплекса **6a** в области $275\text{--}300$ cm^{-1} выделены полосы, отвечающие колебаниям $\text{Cu}\text{--Cl}$. Полосы, отвечающие колебаниям $\text{Cu}\text{--Br}$, наблюдаются в спектре **5b** в области $220\text{--}240$ cm^{-1} . Полоса колебаний $\text{Cu}\text{--N}$ в спектрах обоих комплексов находится около 256 cm^{-1} (табл. 16).

Основные колебательные частоты в ИК-спектрах соединения L^1 и смешанновалентных комплексов меди(I,II)

№	Соединение	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CH}_2)$	$(\nu+\delta)_{\text{кольца}}$	Cu-N	Cu-X
	L^1	3059, 3009	2930, 2827	1605, 1591, 1531, 1552, 1487		
6b	$[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_3]\cdot\text{CHCl}_3$	3148, 3052, 3005	2971, 2946, 2853	1624, 1564, 1551, 1502, 1484		
6a	$[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_3]\cdot\text{MeCN}$				256	295, 286, 297(пл.)
5b	$[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Br}_3]\cdot\text{CHCl}_3$	3148, 3050, 3005	2936, 2852	1623, 1564, 1551, 1500, 1484	257	238, 224

3.3.1.4. ЭПР комплексов меди(II) и меди(I,II)

Спектры ЭПР комплексов $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$, $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_6]$ и $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_3]\cdot\text{CHCl}_3$ в CHCl_3 характерны для квадратнопирамидальных или октаэдрических комплексов меди(II). В таблице 17 приведены основные параметры для этих спектров.

Таблица 17

Параметры спектров ЭПР комплексов **1-3** и **6b**

соединение	g_{\parallel}	A_{\parallel} , Гс	g_{\perp}
1 $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$	2.286	137	2.08
3 $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$	2.28	135	2.08
2 $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_6]$	2.27	145	2.07
6b $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_3]\cdot\text{CHCl}_3$	2.265	140	2.08

Стоит отметить, что в случае комплекса хлорида меди(II) с L^1 стехиометрии 1:1, который по данным РСА имеет ионное строение $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$, в спектре наблюдаются линии только от комплексного катиона $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}]^+$. Биядерный комплексный анион $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ в спектрах ЭПР не наблюдается вследствие значительного обменного взаимодействия между двумя ионами меди. Спектр ЭПР комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_6]$ подобен спектру комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$, но в отличие от хлоридного комплекса, линии данного спектра значительно сильнее уширены. Можно предположить, что в растворе координированный атом брома находится в экваториальном положении с вытеснением одного из атомов азота в аксиальное. Основные параметры спектров ЭПР для комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ и $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_6]$ очень близки к таковым для комплексов $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_3]\cdot\text{CHCl}_3$, что позволяет предположить дополнение координационного числа до 6 молекулами растворителя или атомами галогенов, координированным к соседним частицам.

ЭПР-спектры растворов комплексов $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2]$ и $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_3]\cdot\text{CHCl}_3$, схожи между собой и представляют из себя широкую ассиметричную линию со средним g-фактором 2,1 и шириной порядка 250 Гс. Это может быть связано с переходом двух атомов Br в экваториальную плоскость иона меди.

В комплексе $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Br}_3]\cdot\text{CHCl}_3$ один атом меди имеет степень окисления +2 (КЧ = 5), другой атом меди в степени окисления +1 (КЧ = 3). Учитывая это, трудно было ожидать, что в этом комплексе электрон будет делокализован. Тем не менее мы попытались превратить этот комплекс в систему с делокализованным электроном. Для этого в раствор содержащий $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Br}_3]$ было введено дополнительное количество L^1 , предполагая, что произойдёт координация ко второму атому меди, что приведёт к делокализации электрона в этой системе (схема 10).



Схема 10. Возможное превращение в системе « $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Br}_3] + \text{L}^1$ »

При исследовании систем « $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Br}_3] + 4\text{L}^1$ » и « $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2] + 4\text{L}^1$ » в спектрах ЭПР наблюдалась сверхтонкая структура с константой около 70 Гс (рис. 171). Нам не удалось найти удовлетворительное объяснение появлению данного расщепления. Это может быть вызвано либо наложением линий двух форм меди(II) либо формой с расщеплением на ядрах Br, константа СТС на которых оказывается кратна расщеплению на ядре меди.

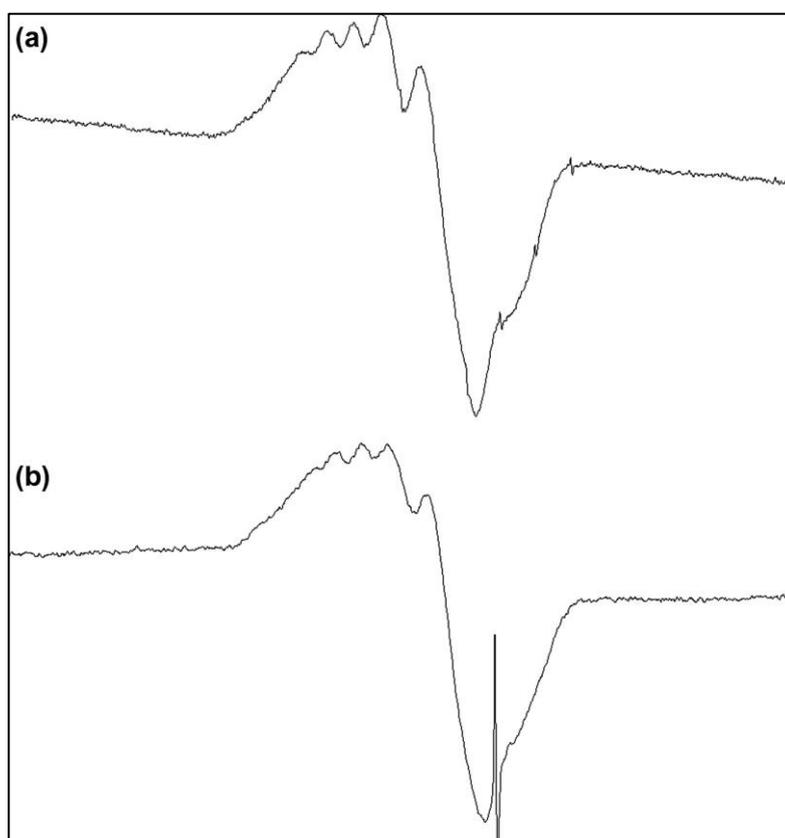


Рис. 171. Спектры ЭПР замороженных растворов $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}_2] + 4\text{L}^1$ (a) и $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Br}_3] + 4\text{L}^1$ (b)

3.3.2. Смешанновалентные комплексы меди(I,II) с лигандом L²

Смешанновалентный комплекс бромид меди(I,II) получали таким же способом как комплексы $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Br}_3]\cdot\text{Solv}$ – реакцией CuBr_2 и L^2 в растворе $\text{MeCN}/\text{CHCl}_3$ (мольное соотношение $\text{Cu}:\text{L}^2 = 1:1$) при нагревании (схема 11). Полученный коричневый раствор оставляли на кристаллизацию, спустя неделю из него выпадали тёмно-зелёные кристаллы. По данным элементного анализа кристаллы имеют состав $\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{Br}_3$ и очевидно являются смешанновалентным соединением меди(I,II). Перекристаллизация этих тёмно-зелёных кристаллов из смеси $\text{MeCN}/\text{CHCl}_3$ приводит к получению кристаллов более хорошего качества, которые были охарактеризованы структурно. Несмотря на состав, сходный с ранее полученными комплексами $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Br}_3]\cdot\text{Solv}$, по данным РСА смешанновалентный комплекс меди(I,II) с L^2 является ионным соединением – $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ (рис. 172). Ион Cu^{2+} находится в комплексном катионе $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}]^{2+}$, координационный узел – CuN_4Br . Анион $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$ имеет двухъядерное плоское строение, ионы Cu^+ соединены мостиковыми бромид-ионами.

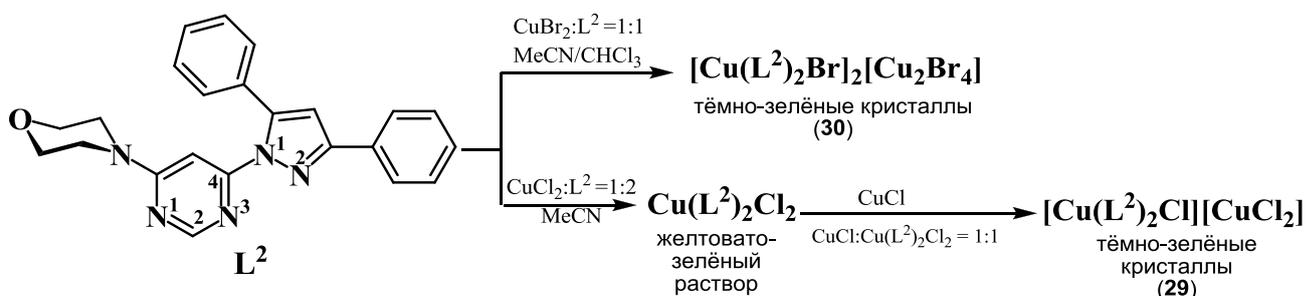


Схема 11. Синтез смешанновалентных комплексов меди(I,II) с L^2

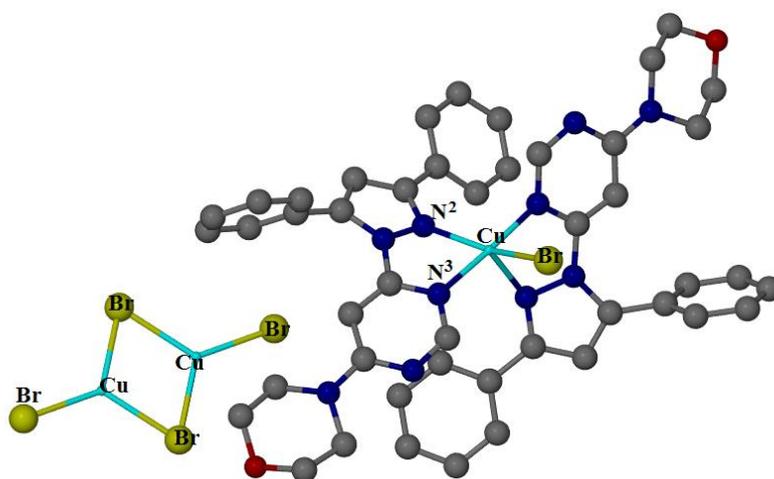


Рис. 172. Строение комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ (атомы водорода удалены)

Комплекс хлорида меди(I,II) с L^2 был получен в две стадии, по аналогии с синтезом комплексов $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_3]\cdot\text{Solv}$. На первой стадии проводили взаимодействие CuCl_2 и L^2 в ацетонитриле (мольное соотношение $\text{Cu}:\text{L}^2 = 1:2$). На второй стадии полученный раствор комплекса меди(II) смешивали с раствором CuCl в ацетонитриле, при этом наблюдалось изменение цвета раствора с желтовато-зелёного на чисто зелёный. Из по-

лученного раствора примерно через месяц появлялись тёмно-зелёные кристаллы, которые по данным элементного анализа имеют состав $\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{Cl}_3$. Рентгеноструктурный анализ этих кристаллов показал, что комплекс имеет ионное строение – $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Cl}][\text{CuCl}_2]$ (рис. 173). Ион Cu^{2+} находится в комплексном катионе $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Cl}]^+$, строение координационного узла которого аналогично ранее описанному комплексному катиону $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}]^{2+}$ в комплексе **30**. Комплексный анион в комплексе **29** имеет одноядерное линейное строение $[\text{CuCl}_2]^-$ (угол Cl-Cu-Cl составляет 178.07°), координационное число Cu^+ равно 2 (рис. 173).

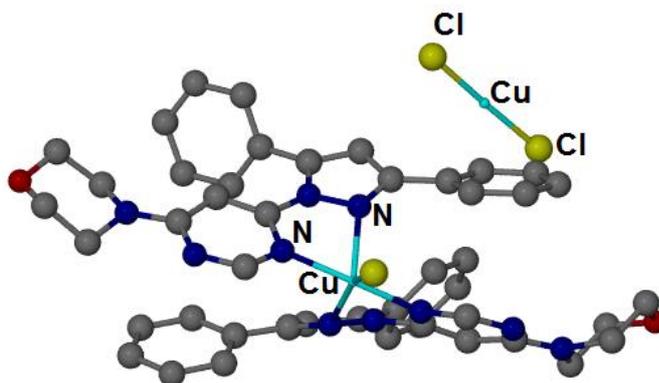


Рис. 173. Строение комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Cl}][\text{CuCl}_2]$ (атомы водорода удалены)

3.3.3. Смешанновалентный комплекс бромида меди(I,II) с лигандом L^3

Получив смешанновалентные комплексы бромида меди(I,II) с L^1 и L^2 , мы попробовали провести аналогичную реакцию между CuBr_2 и L^3 при нагревании в смеси $\text{CHCl}_3/\text{MeCN}$. В результате при нагревании этой смеси выпадает малорастворимый светло-зелёный осадок, а кристаллизация из маточного раствора приводит только к аморфному продукту. Перекристаллизация полученного аморфного осадка из CHCl_3 даёт чёрные хорошо огранённые кристаллы, которые по данным РСА являются полимерным координационным соединением $[\text{Cu}_2\text{L}^3\text{Br}_3]_n$ (схема 12, рис. 174). Образование полимерного соединения происходит за счёт того, что молекула L^3 , помимо координации атомами N^2 пиразольного и N^3 пиримидинового циклов, дополнительно координируется атомом N^1 пиримидинового цикла к соседнему атому Cu (рис. 174). Таким образом, в этом соединении лиганда L^3 показывает тридентатную мостиково-циклическую координацию. По-видимому, вовлечение атома N^1 пиримидинового цикла в координацию вызвано особенностями стерического расположения фенокси-группы в молекуле L^3 , которая, в отличие от пиперидино- и морфолино-групп, развёрнута в противоположную сторону от атома N^1 . В структуре комплекса все атомы Cu имеют искажённо-тетраэдрическое окружение. Половина атомов имеет координационный узел CuN_2Br_2 , другая половина атомов Cu – узел CuNBr_3 .

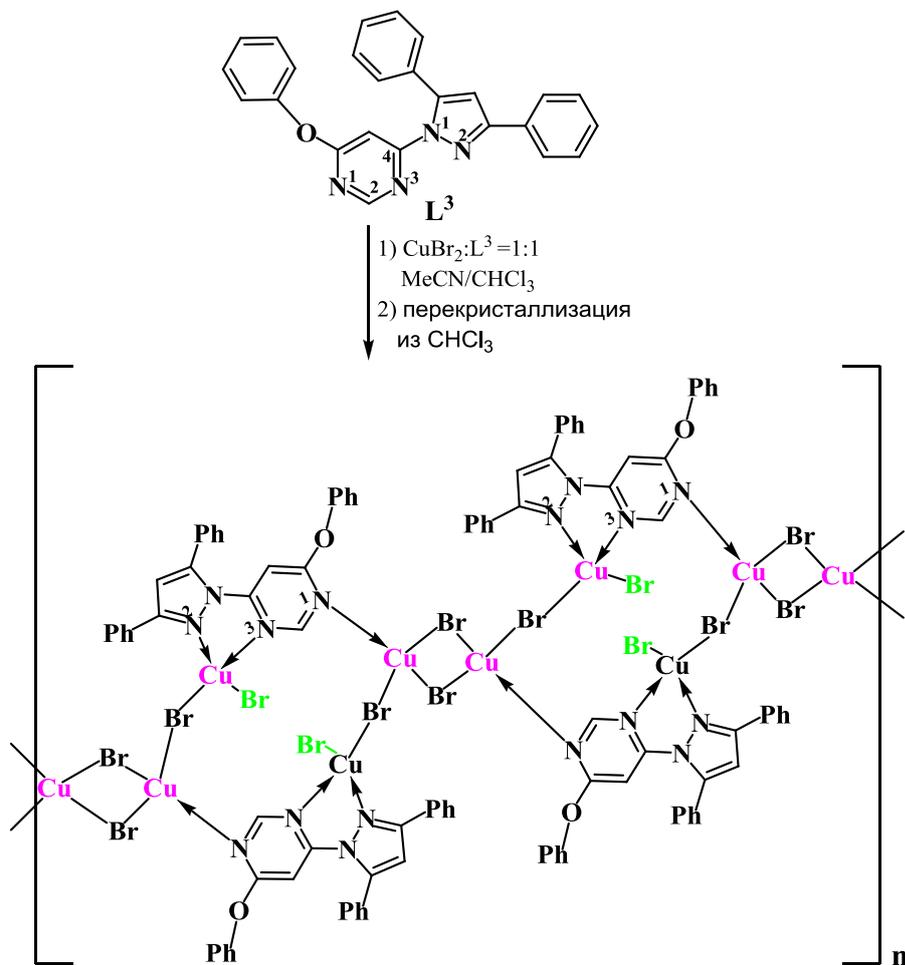


Схема 12. Синтез и схематичное строение комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}^3\text{Br}_3]_n$

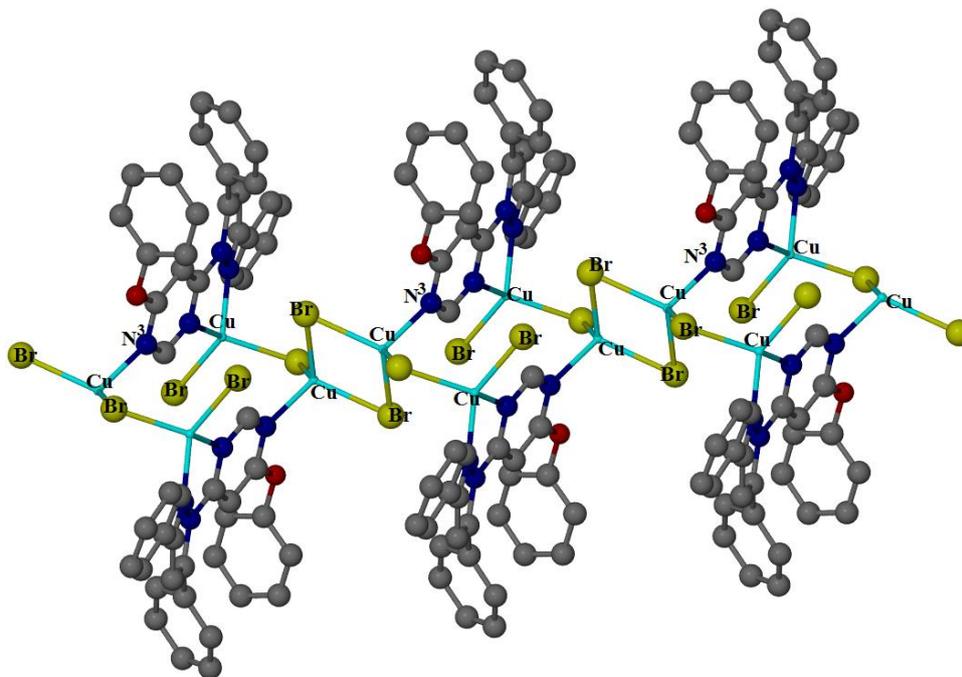


Рис. 174. Строение комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}^3\text{Br}_3]_n$ (атомы водорода удалены)

Стоит отметить, что в растворах CuBr_2 и HL^4 окислительно-восстановительной реакции не наблюдается, в твёрдую фазу выделяется только тетраэдрический комплекс $\text{Cu(II)} - [\text{CuHL}^4\text{Br}_2]$.

3.3.4. Заключение к разделу «Смешанновалентные комплексы меди(I,II)»

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

С соединением L^1 (в положении 6 находится пиперидино-группа) образуются комплексы $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Br}_3] \cdot \text{Solv}$ ($\text{Solv} = \text{CHCl}_3, \text{EtOH}$), 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*-пиразол-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.

Смешанновалентные комплексы хлорида Cu(I,II) были получены методом взаимодействия комплексов меди(II), $[\text{Cu}(\text{L}^n)_2\text{Cl}_2]$ ($n = 1, 2$), и CuCl в ацетонитрильных растворах. 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 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 строение, тогда как соединения с лигандом L^2 имеют ионное строение.

3.4. Комплексы цинка(II) и кадмия(II)

3.4.1. Комплексы цинка(II) и кадмия(II) с лигандом L¹

3.4.1.1. Синтез комплексов цинка(II) и кадмия(II)

Комплексы $[\text{ZnL}^1\text{Cl}_2]$, CdL^1Cl_2 , $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ и $\text{Cd}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2$ были синтезированы по реакциям хлоридов цинка(II) и кадмия(II) с L¹ в EtOH или смесях EtOH/Me₂CO при нагревании [188] (схема 13). Выбрав потенциально бидентатный хелатирующий лиганд L¹, мы считали возможным образование моно- и бис-хелатных комплексов – ML¹Cl₂ и M(L¹)₂Cl₂ (M = Zn, Cd). В связи с этим синтезы проводили при различных мольных соотношениях металл-лиганд. При мольном соотношении M:L¹ = 1:1 были выделены комплексы той же стехиометрии – ML¹Cl₂ (M = Zn, Cd). По данным РСА (раздел 3.4.1.2.2.) $[\text{ZnL}^1\text{Cl}_2]$ имеет молекулярное одноядерное строение, координационный узел – искажённый тетраэдр ZnN₂Cl₂. Для получения комплексов стехиометрии 1:2 – M(L¹)₂Cl₂ (M = Zn, Cd) – были использованы мольные соотношения M:L¹ = 1:2 и 1:3. Только последнее, (синтез в присутствии избытка L¹) приводит к получению комплексов M(L¹)₂Cl₂ (M = Zn, Cd) (схема 13). Мольное соотношение M:L¹ = 1:2 оказалось неподходящим для синтеза, так как в этом случае получается загрязнённый соединением L¹ комплекс ML¹Cl₂. Интересно, что ион Zn²⁺, ионный радиус которого (r = 0.074 нм) заметно меньше ионного радиуса Cd²⁺ (r = 0.095 нм), тоже образует комплекс стехиометрии 1:2 с двумя весьма объёмными молекулами L¹. По данным РСА (раздел 3.4.1.2.3.) координационный узел атома Zn в этом комплексе – искажённый октаэдр ZnN₄Cl₂.

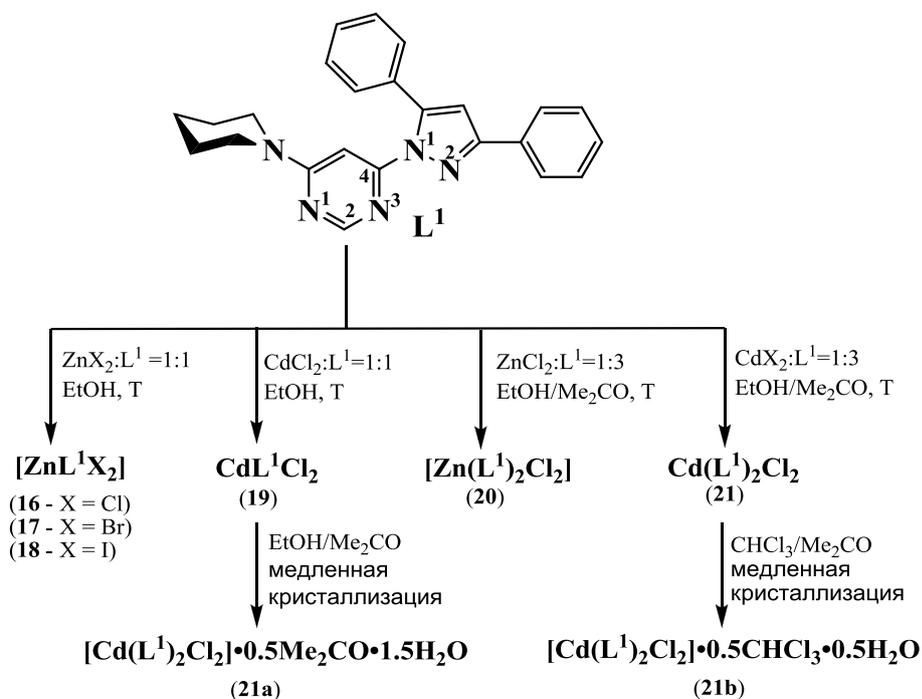


Схема 13. Синтез комплексов Zn(II) и Cd(II) с L¹

При кристаллизации комплекса CdL^1Cl_2 из смеси EtOH/Me₂CO, вместо получения кристаллов комплекса с ожидаемой стехиометрией 1:1, были получены кристаллы

комплекса стехиометрии 1:2 – $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{Me}_2\text{CO} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**21a**). Кристаллизация комплекса из EtOH даёт тонкие длинные игольчатые кристаллы, не подходящие для проведения РСА. Кристаллизация комплекса $\text{Cd}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2$ из смеси $\text{CHCl}_3/\text{Me}_2\text{CO}$ приводит к получению кристаллов $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{CHCl}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**21b**). Поскольку по данным РСА оба комплекса, **21a** и **21b**, имеют искажённо-октаэдрическое строение координационного узла CdN_4Cl_2 , можно предположить, что комплекс $\text{Cd}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2$ имеет аналогичное строение (схема 13).

По данным РФА комплексов и соединения L^1 установлено, что комплексы $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ и $\text{Cd}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2$ являются индивидуальными соединениями, а не стехиометрическими смесями комплексов $[\text{ZnL}^1\text{Cl}_2]$ и CdL^1Cl_2 с L^1 . Все комплексы устойчивы на воздухе длительное время, малорастворимы в органических растворителях. При этом комплексы кадмия(II) заметно менее растворимы в этаноле, чем комплексы цинка(II), что позволяет получать их с большими выходами по сравнению с выходами комплексов цинка(II).

Для изучения влияния галогенид-иона на люминесцентные свойства комплексов цинка(II) были синтезированы комплексы бромиды и иодида $\text{Zn}(\text{II})$ с L^1 (схема 13). Комплексные соединения $[\text{ZnL}^1\text{Br}_2]$ и $[\text{ZnL}^1\text{I}_2]$ были получены по реакциям ZnX_2 и L^1 в этанольных растворах при нагревании (мольное соотношение $\text{Zn}:\text{L}^1 = 1:1$). Попытки получения комплексов бромиды и иодида цинка(II) со стехиометрией 1:2 приводят к выделению в твёрдую фазу только комплексов $[\text{ZnL}^1\text{X}_2]$ даже при мольном соотношении реагентов 1:3.

3.4.1.2. Строение комплексов цинка(II) и кадмия(II)

3.4.1.2.1. Общая часть

По данным РСА комплексы $[\text{ZnL}^1\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{Me}_2\text{CO} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{CHCl}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ имеют молекулярное одноядерное строение, молекулы L^1 координируются к атомам цинка и кадмия бидентатно-циклическим способом атомами N^3 пиримидинового и N^2 пиразольного циклов с замыканием металлоциклов MN_3C . В комплексах хлорида кадмия(II) и $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ металлоциклы в той или иной степени искажены и несимметричны, торсионные углы $\text{N}^3\text{--C}^4\text{--N}^1\text{--N}^2$ имеют значения в интервале $13.8^\circ\text{--}29.7^\circ$, длины связей M--N^3 и M--N^2 неодинаковы для этих комплексов, что, вероятно, объясняется стерическими факторами – координацией двух объёмных молекул L^1 . В комплексах $[\text{ZnL}^1\text{X}_2]$, где к атомам цинка координирована только одна молекула L^1 , связи Zn--N^3 и Zn--N^2 практически одинаковы.

3.4.1.2.2. Строение комплексов $[\text{ZnL}^1\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Комплексы $[\text{ZnL}^1\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) имеют молекулярное одноядерное строение (рис. 175 и 176). Комплексы $[\text{ZnL}^1\text{Cl}_2]$ и $[\text{ZnL}^1\text{Br}_2]$ являются изоструктурными и кристаллизуются в триклинной пространственной группе $\text{P}\bar{1}$. Элементарная ячейка этих

соединений содержит два кристаллографически независимых атома цинка. Комплекс $[\text{ZnL}^1\text{I}_2]$ имеет иную упаковку и кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$. Строение комплексных молекул во всех соединениях сходно: к атомам цинка координированы одна молекула L^1 и два галогенид-иона, координационные узлы имеют геометрию искажённого тетраэдра ZnN_2X_2 . Хелатные циклы ZnCN_3 практически плоские ($\text{N}^3\text{--C}^4\text{--N}^1\text{--N}^2 - 13.8^\circ$) и симметричные (расстояния Zn--N^3 и Zn--N^2 близки: 2.045 и 2.094 Å, 2.041 и 2.066 Å, 2.055 и 2.085 Å, соответственно). Данные РФА для поликристаллических образцов комплексов подтверждают представительность данных РФА.

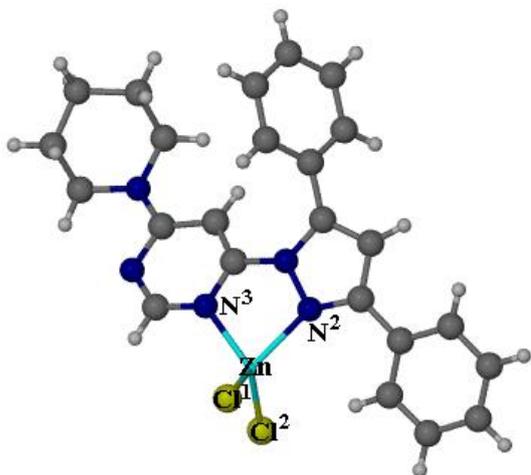


Рис. 175. Строение молекулы $[\text{ZnL}^1\text{Cl}_2]$

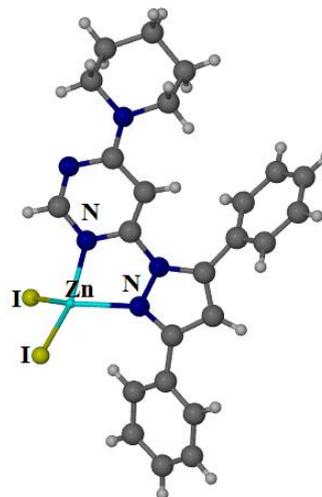


Рис. 176. Строение молекулы $[\text{ZnL}^1\text{I}_2]$

3.4.1.2.3. Строение комплекса $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$

Координационный узел атома Zn в комплексе представляет собой очень искажённый октаэдр ZnN_4Cl_2 , образованный четырьмя атомами N, принадлежащих двум молекулам L^1 , и двумя хлорид-ионами находящимися в *цис*-положении друг к другу (рис. 177).

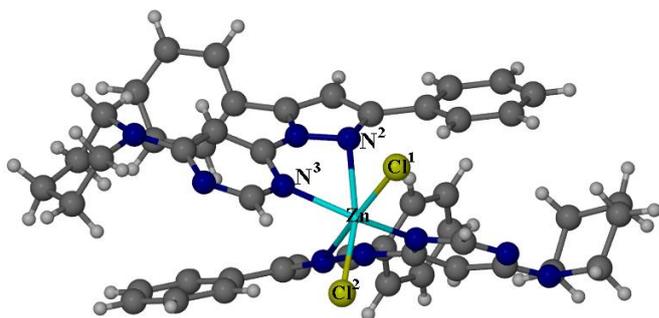


Рис. 177. Строение молекулы $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$

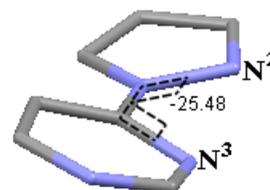


Рис. 178. Фрагмент молекулы L^1 в комплексе $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$

Хелатный цикл неплоский, и, в отличие от комплекса $[\text{ZnL}^1\text{Cl}_2]$, в структуре этого комплекса расстояния от атома Zn до пиразольного атома N^2 существенно больше, чем до пиримидинового атома N^3 (2.643 Å и 2.059 Å соответственно). В пользу того, что координация молекул L^1 является бидентатно-циклической, как и в других комплексах, а не монодентатной, говорит тот факт, что в координированных молекулах L^1 ато-

мы N³ и N² находятся в *цис*-положении друг к другу (рис. 178, двугранный угол N³–C⁴–N¹–N² в комплексе – 25.48°) в отличие от структуры соединения L¹. В структуре соединения L¹ эти атомы азота развёрнуты относительно друг друга (раздел 3.1., рис. 82, N³–C⁴–N¹–N² – 141.33°) за счёт отталкивания неподелённых пар электронов атомов N³ и N².

В структуре комплекса [Zn(L¹)₂Cl₂] найдены парные нековалентные взаимодействия НП–π-система, подобные таковым в структурах комплексов [Cu(L¹)₂Cl₂], [Cu(L¹)₂Br₂] и [Cu(L¹)₂Cl]₂[Cu₂Cl₆] (раздел 3.2.1.1.1.). Они осуществляется между неподелённой парой электронов атома N пиперидинового цикла и гетероароматической π-системой пиримидинового цикла. Расстояние между атомом N пиперидино-группы и центроидом пиримидинового цикла составляет 3.257 Å, что немного длиннее, чем аналогичное расстояние в комплексе [Cu(L¹)₂Cl]₂[Cu₂Cl₆] (3.211 Å). Атом N пиперидинового цикла расположен практически над центроидом пиримидиновой π-системы, угол между атомом N, центроидом и пиримидиновой π-системой составляет 86.98° (рис. 179). За счёт парных взаимодействий НП–π-система молекулы [Zn(L¹)₂Cl₂] образуют зигзагообразные цепочки в структуре.

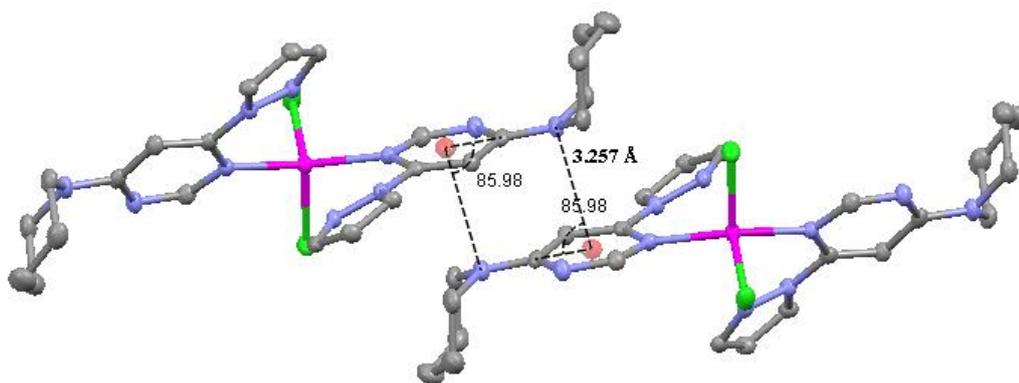


Рис. 179. Взаимодействие НП–π в комплексе [Zn(L¹)₂Cl₂]

Данные РФА комплекса [Zn(L¹)₂Cl₂] согласуются с данными РСА для монокристалла, что свидетельствует о представительности данных РСА.

3.4.1.2.4. Строение комплексов [Cd(L¹)₂Cl₂]·0.5Me₂CO·1.5H₂O и [Cd(L¹)₂Cl₂]·0.5CHCl₃·0.5H₂O

В обоих комплексах – [Cd(L¹)₂Cl₂]·0.5Me₂CO·1.5H₂O и [Cd(L¹)₂Cl₂]·0.5CHCl₃·0.5H₂O – координационный узел представляет собой искажённый октаэдр CdN₄Cl₂, образованный четырьмя атомами N двух координированных молекул L¹ и двумя хлорид-ионами, находящимися в *цис*-положении друг к другу (рис. 180). В этих комплексах металлоциклы неплоские, но, в то же время, менее искажённые (расстояния Cd–N² ≈ 2.6 Å и Cd–N³ ≈ 2.3 Å), чем металлоциклы в структуре комплекса [Zn(L¹)₂Cl₂], что обусловлено бóльшим ионным радиусом катиона Cd²⁺ по сравнению с радиусом Zn²⁺.

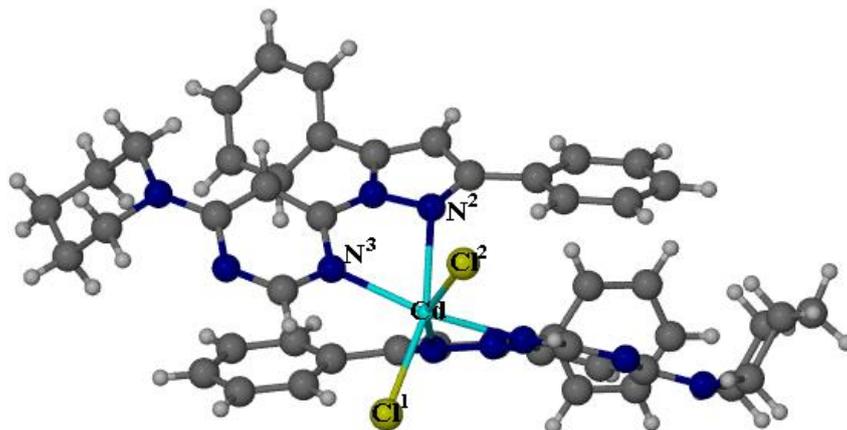


Рис. 180. Строение молекулы $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ в комплексе **21a**

Кристаллические структуры комплексов **21a** и **21b** отличаются лишь входящими в структуру молекулами растворителя. В структуру комплекса **21a** входят молекулы Me_2CO и H_2O , в структуру комплекса **21b** – CHCl_3 и H_2O .

3.4.1.3. ИК-спектры комплексов цинка(II) и кадмия(II)

В таблице 18 представлены данные ИК-спектроскопии для комплексов $[\text{ZnL}^1\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$, CdL^1Cl_2 , $\text{Cd}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2$ и L^1 . В ИК-спектрах комплексов в области $1480\text{--}1620\text{ см}^{-1}$ найдены полосы валентно-деформационных колебаний колец, которые сдвинуты относительно положения соответствующих полос в спектре L^1 . В низкочастотной области обнаружены полосы, отвечающие валентным колебаниям $\text{M}\text{--}\text{N}$ и $\text{M}\text{--}\text{X}$. Это говорит о координации молекул L^1 атомами N к ионам металла и о координации галогенид-ионов, что согласуется с данными РСА.

Для серии комплексов $[\text{ZnL}^1\text{X}_2]$ отношение частот $\nu(\text{Zn}\text{--}\text{Br})/\nu(\text{Zn}\text{--}\text{Cl}) = 0.76$ (лит. 0.77) и $\nu(\text{Zn}\text{--}\text{Cl})/\nu(\text{Zn}\text{--}\text{I}) = 0.66$ (лит. 0.65) хорошо согласуется с литературными данными [165].

Таблица 18

Основные колебательные частоты в ИК-спектрах комплексов галогенидов цинка(II) и кадмия(II) с L^1

№	Соединение	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CH}_2)$	$(\nu+\delta)_{\text{кольца}}$	$\nu(\text{M}\text{--}\text{N})$	$\nu(\text{M}\text{--}\text{X})$
	L^1	3059, 3009	2930, 2827	1605, 1591, 1552, 1531, 1487	-	-
16	$[\text{ZnL}^1\text{Cl}_2]$	3057, 3005	2925, 2854	1625, 1566, 1550, 1503, 1486	285, 267	332, 316 (пл.)
17	$[\text{ZnL}^1\text{Br}_2]$	3054, 3003	2926, 2853	1624, 1564, 1550, 1500, 1484	284, 268	252, 239
18	$[\text{ZnL}^1\text{I}_2]$	3060, 3015	2928, 2850	1620, 1607, 1567, 1556, 1485	280, 263	229, 219, 213
20	$[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$	3059, 2991	2927, 2855	1615, 1502, 1545	283, 275, 267	332, 315
19	CdL^1Cl_2	3094, 3061, 3004	2925, 2854	1616, 1589, 1563, 1545	232	291, 276 (пл.)
21	$\text{Cd}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2$	3056, 3007	2924, 2856	1615, 1563, 1545	253 (пл.), 240, 232 (пл.)	293, 281

3.4.1.4. Фотолюминесцентные свойства комплексов цинка(II) и кадмия(II)

На первом этапе исследования люминесцентных свойств соединения L^1 и комплексов $[ZnL^1Cl_2]$, CdL^1Cl_2 , $[Zn(L^1)_2Cl_2]$, $Cd(L^1)_2Cl_2$ качественно было проверено их свечение при $\lambda_{возб} = 365$ нм. Они обладали ярким синим свечением, причем, по визуальной оценке, образцы комплексов светили ярче образца соединения L^1 (рис. 181-184). Визуально комплексы Zn(II) обладали более ярким свечением, чем соответствующие комплексы Cd(II), при этом комплексы стехиометрии $M(L^1)_2Cl_2$ ($M = Zn, Cd$) обладали более ярким свечением, чем ML^1Cl_2 ($M = Zn, Cd$).

Для комплексов и соединения L^1 были получены спектры возбуждения и эмиссии (рис. 181-184). Для выбора оптимальных условий записи спектров ФЛ соединения L^1 и комплексов предварительно записывали спектры возбуждения. В спектре возбуждения соединения L^1 максимум находится в области 320 нм, в спектре возбуждения комплексов – в области 340–345 нм. Поэтому спектры ФЛ соединения L^1 записывали при $\lambda_{возб} = 320$ нм, спектры ФЛ комплексов – при $\lambda_{возб} = 350$ нм, а также при $\lambda_{возб} = 320$ нм для корректного сравнения интенсивностей в спектрах соединения L^1 и комплексов (рис. 181-184). Максимум эмиссии в спектре ФЛ соединения L^1 находится при 402 нм. Для комплексов цинка, $[ZnL^1Cl_2]$ и $[Zn(L^1)_2Cl_2]$, максимумы эмиссии наблюдаются при 419 нм и 400 нм, для комплексов кадмия, CdL^1Cl_2 и $Cd(L^1)_2Cl_2$, – при 412 нм и 388 нм соответственно. Таким образом, для комплексов ML^1Cl_2 ($M = Zn, Cd$) стоксов сдвиг больше, чем для комплексов $M(L^1)_2Cl_2$ ($M = Zn, Cd$).

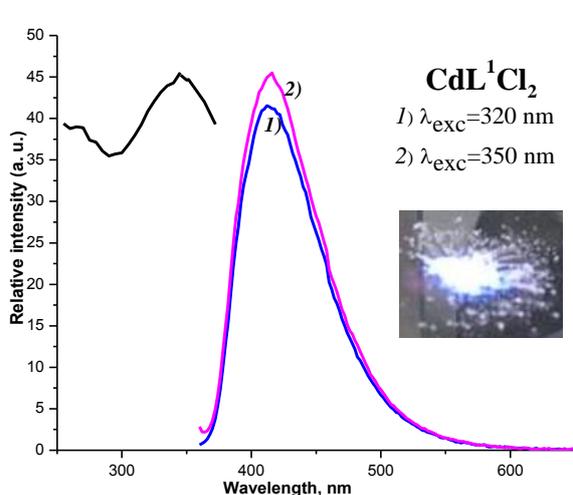


Рис. 181. Спектры возбуждения и эмиссии комплекса CdL^1Cl_2

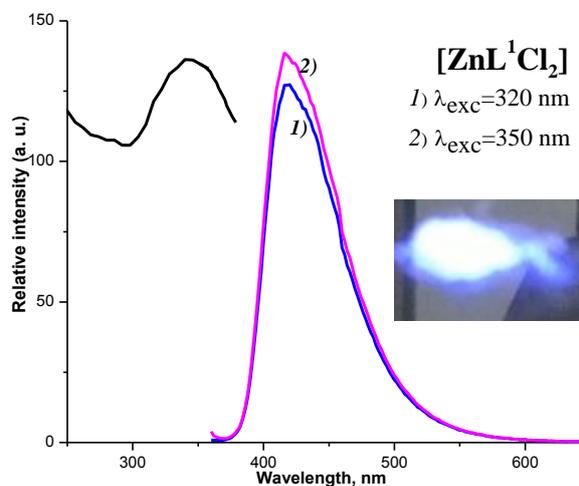


Рис. 182. Спектры возбуждения и эмиссии комплекса $[ZnL^1Cl_2]$

Видно, что интенсивность ФЛ комплексов при $\lambda_{возб} = 350$ нм немного больше, чем при $\lambda_{возб} = 320$ нм (рис. 181-184). Были обнаружены следующие закономерности в рядах спектров ФЛ комплексов: 1) комплексы цинка обладают более яркой ФЛ, чем комплексы кадмия такой же стехиометрии; 2) интенсивность ФЛ возрастает при переходе от ML^1Cl_2 к $M(L^1)_2Cl_2$ ($M = Zn, Cd$); 3) максимумы в спектрах ФЛ комплексов цинка

смещены в длинноволновую область относительно максимумов в спектрах ФЛ комплексов кадмия той же стехиометрии (рис. 185).

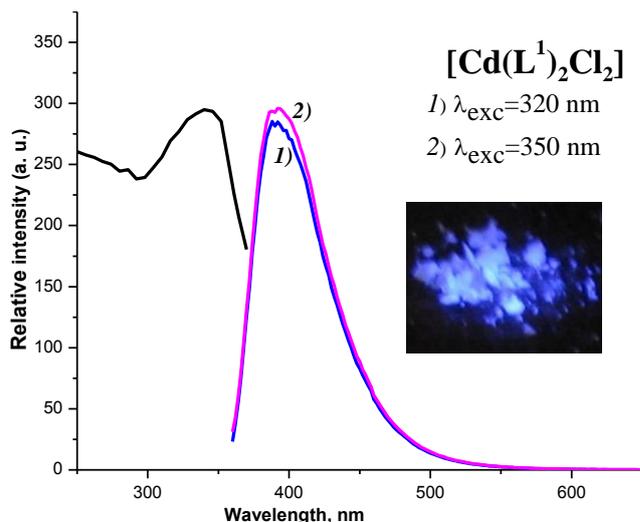


Рис.183. Спектры возбуждения и эмиссии комплекса $\text{Cd}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2$.

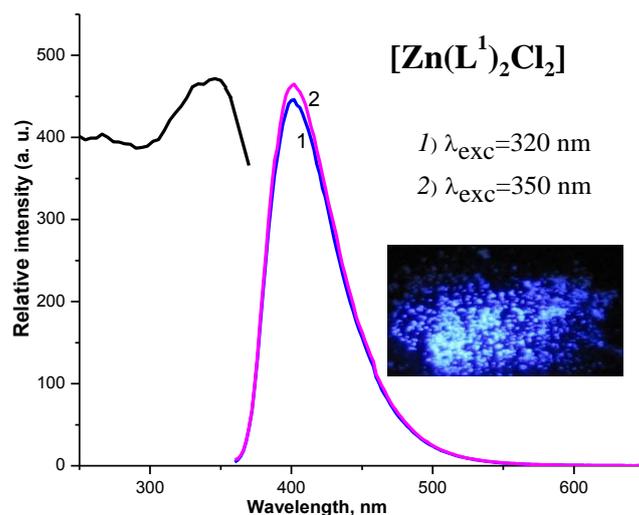


Рис.184. Спектры возбуждения и эмиссии комплекса $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$.

На рисунке 186 приведены спектры люминесценции серии комплексов $[\text{ZnL}^1\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Максимумы эмиссии в спектрах комплексов находятся в той же области, что и максимум эмиссии соединения L^1 . В ряду $[\text{ZnL}^1\text{Cl}_2]$ ($\lambda_{\text{макс}} = 419 \text{ nm}$), $[\text{ZnL}^1\text{Br}_2]$ ($\lambda_{\text{макс}} = 414 \text{ nm}$), $[\text{ZnL}^1\text{I}_2]$ ($\lambda_{\text{макс}} = 390 \text{ nm}$) существенно падает интенсивность люминесценции. Максимумы в спектрах возбуждения у комплексов $[\text{ZnL}^1\text{Br}_2]$ и $[\text{ZnL}^1\text{I}_2]$ находятся в той же области, что и у остальных комплексов $\text{Zn}(\text{II})$.

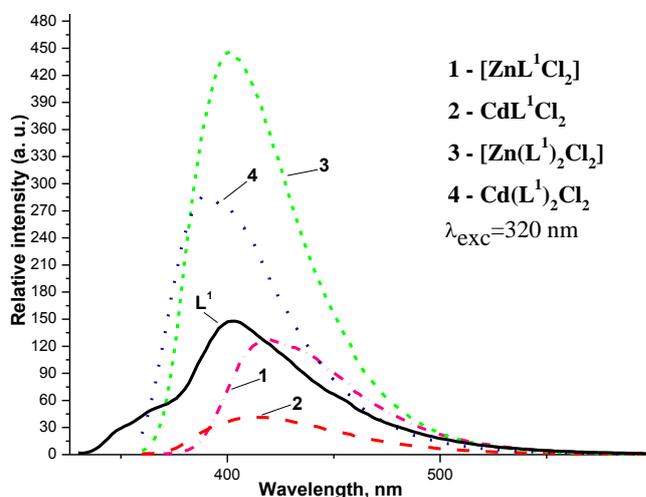


Рис. 185. Сравнение спектров ФЛ комплексов и соединения L^1

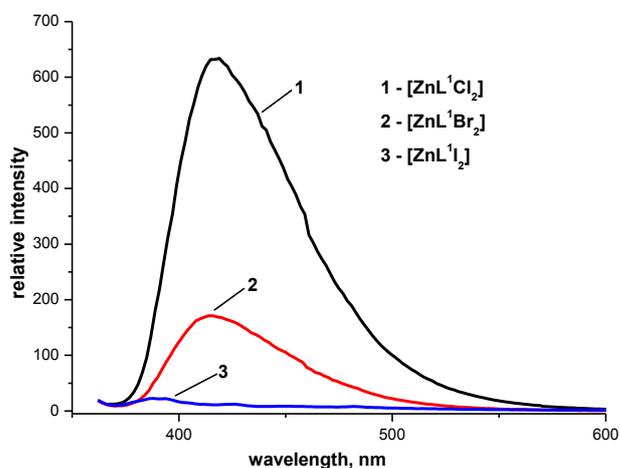


Рис. 186. Сравнение спектров ФЛ комплексов $[\text{ZnL}^1\text{X}_2]$

Форма спектров ФЛ комплексов сходна с формой спектров ФЛ соединения L^1 , а максимумы эмиссии всех спектров располагаются в сравнительно небольшом диапазоне – 385–420 нм. На этом основании можно предположить, что люминесценция, как в случае соединения L^1 , так и в случае комплексов, осуществляется за счёт внутримолекулярных переходов.

3.4.2. Комплексы цинка(II) с лигандом L²

3.4.2.1. Синтез полиморфов [ZnL²Cl₂] (P2₁/c и Pī)

Медленная кристаллизация из горячего этанольного раствора, содержащего ZnCl₂ и L² при мольном соотношении 1:1, приводит к получению комплекса [ZnL²Cl₂] (31a) (схема 14). Этот комплекс кристаллизуется в моноклинной пространственной группе P2₁/c [175].

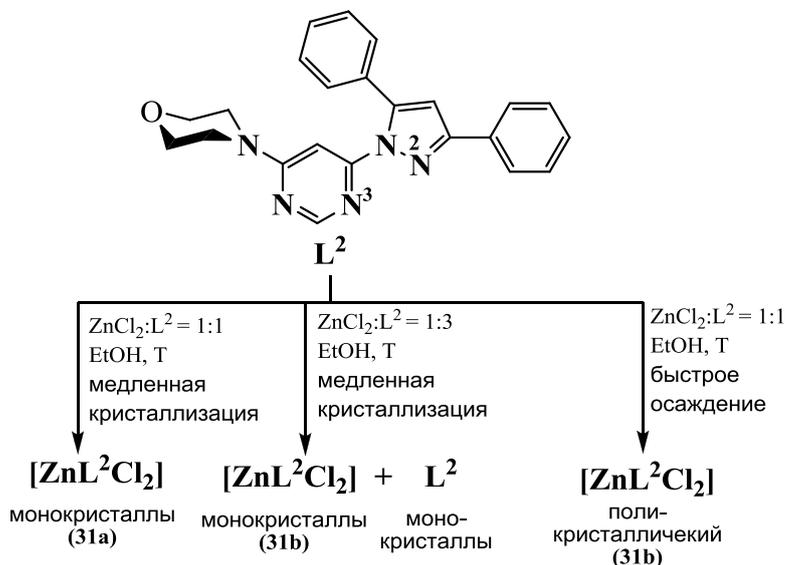


Схема 14. Синтез комплексов 31a и 31b

Ранее было обнаружено, что комплексы Zn(II) и Cd(II) с лигандом L¹ стехиометрии 1:2 обладают более интенсивной ФЛ по сравнению с комплексами стехиометрии 1:1 (раздел 3.4.1.1.). Однако медленная кристаллизация из раствора, содержащего ZnCl₂ и избыток L² (Zn:L² = 1:3), тоже даёт комплекс стехиометрии 1:1 – [ZnL²Cl₂] (31b), который кристаллизуется в триклинной пространственной группе Pī.

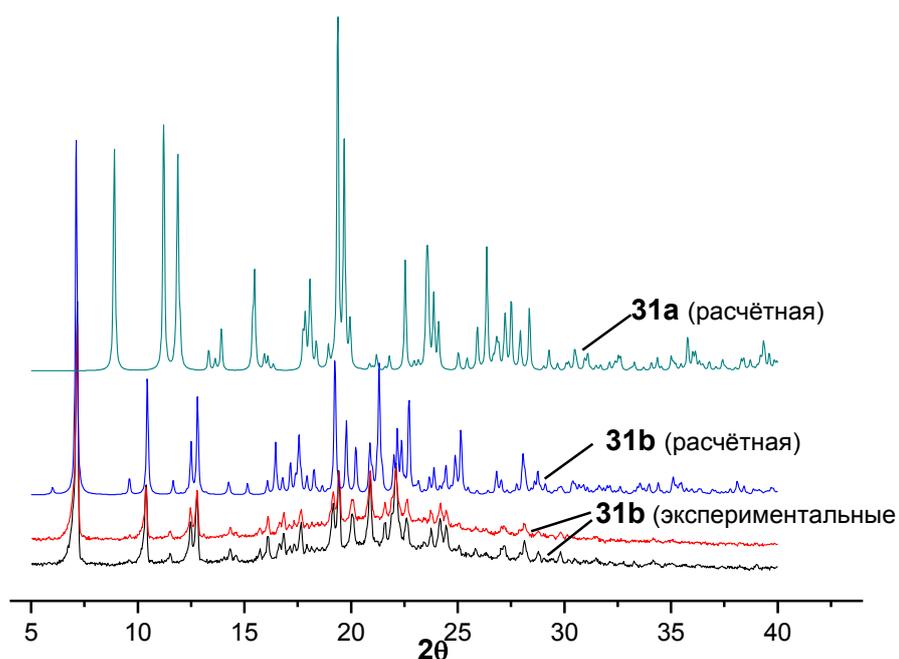


Рис. 187. Дифрактограммы комплексов хлорида цинка с L¹

При быстром осаждении поликристаллического продукта из этанольного раствора содержащего, $ZnCl_2$ и L^2 ($Zn:L^2 = 1:1$), получается поликристаллическая фаза **31b**, что было установлено по данным РФА (рис. 187). Поликристаллическая фаза **31b** хорошо воспроизводится (на рисунке 187 две нижние дифрактограммы получены с разных поликристаллических образцов комплекса **31b**).

3.4.2.2. Строение полиморфов $P2_1/c$ и $P\bar{1}$

Комплексы **31a** и **31b** имеют молекулярное одноядерное строение (рис. 188) и являются полиморфами. Элементарная ячейка комплекса **31b** имеет два независимых атома цинка. Координационный узел атомов цинка(II) – искажённый тетраэдр ZnN_2Cl_2 .

В структуре комплекса **31b** обнаружены парные короткие контакты между атомом O морфолино-группы и атомом H морфлино-группы соседней молекулы (расстояния $O \cdots H$ 2.396 Å и $O \cdots C$ 3.183 Å).

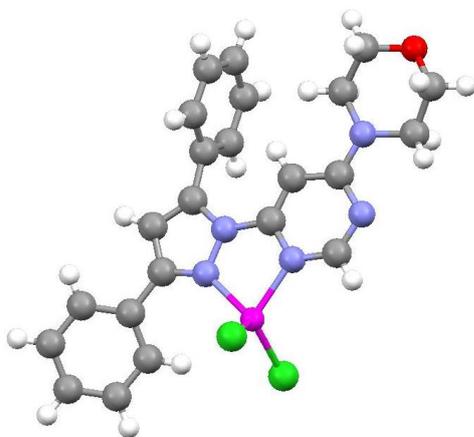


Рис. 188. Строение комплексной молекулы $[ZnL^2Cl_2]$ в комплексе **31a**

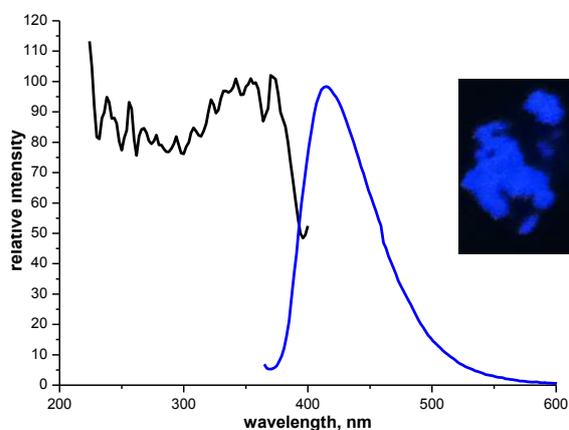


Рис. 189. Спектры возбуждения и эмиссии комплекса $[ZnL^2Cl_2]$ (**31b**)

3.4.2.3. Фотолюминесцентные свойства комплекса $[ZnL^2Cl_2]$ ($P\bar{1}$)

Поликристаллическая фаза **31b** комплекса $[ZnL^2Cl_2]$ обладает свечением в синей области спектра, как и соединение L^2 (рис. 189). Для комплекса **31b** и соединения L^2 были записаны спектры возбуждения и эмиссии при комнатной температуре и напряжении 450 В на спектрометре Cary Eclipse (Varian) (рис. 189 и 136).

В спектре возбуждения комплекса наблюдается максимум при 350 нм, в спектре возбуждения соединения L^2 максимум находится при 340 нм (раздел 3.2.2.4.). При сравнении спектров ФЛ комплекса $[ZnL^2Cl_2]$ (**31b**) и соединения L^2 (рис. 190) было обнаружено, что эмиссия комплекса имеет больший стоксов сдвиг, чем у соединения L^2 ($\lambda_{\text{макс}} = 414$ нм и 380 нм, соответственно). При переходе от соединения L^2 к комплексу цинка(II) интенсивность ФЛ заметно уменьшается. Однако было обнаружено, что при понижении температуры до 80 К интенсивность люминесценции комплекса возрастает примерно в 10 раз (рис. 191).

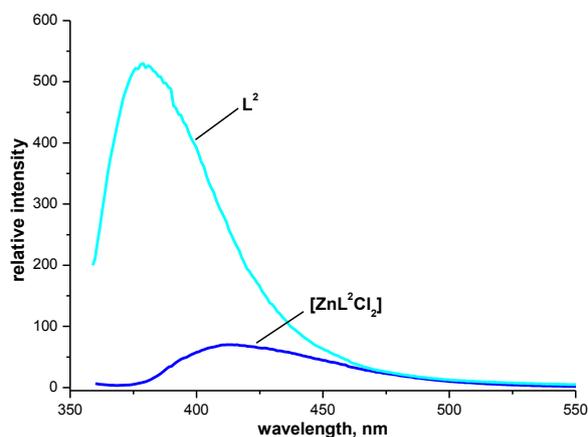


Рис. 190. Спектры ФЛ комплекса $[\text{ZnL}^2\text{Cl}_2]$ (31b) и соединения L^2

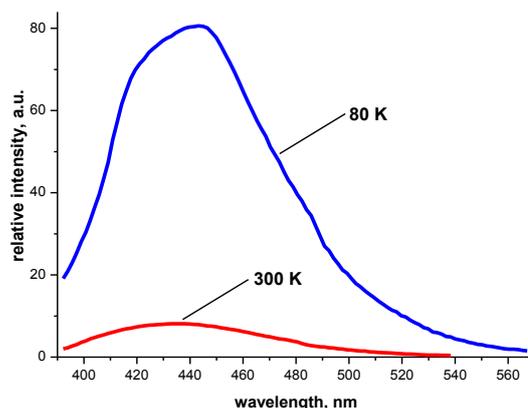


Рис. 191. Спектры ФЛ комплекса $[\text{ZnL}^2\text{Cl}_2]$ (31b) при 300 К и при 80 К

3.4.3. Комплекс цинка(II) с лигандом L^3

Получить комплекс хлорида цинка(II) с L^3 из этанольного раствора, содержащего ZnCl_2 и L^3 при мольном соотношении 1:1, не удаётся, так как в твёрдую фазу, по данным СНН-анализа, выделяется только соединение L^3 [175]. Вследствие этого комплекс $[\text{ZnL}^3\text{Cl}_2]$ синтезировали в присутствии избытка хлорида цинка (схема 15). Медленная кристаллизация горячего этанольного раствора, содержащего ZnCl_2 и L^3 при мольном соотношении 14:1 приводит к получению монокристаллов комплекса $[\text{ZnL}^3\text{Cl}_2]$.

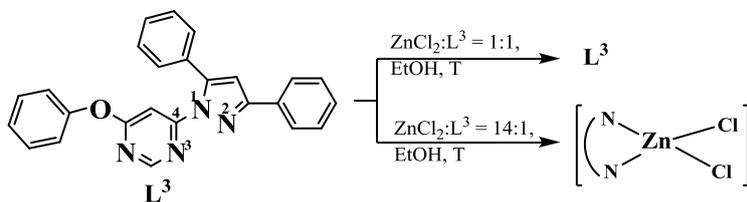


Схема 15. Синтез комплекса $[\text{ZnL}^3\text{Cl}_2]$

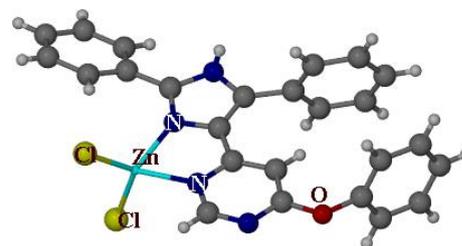


Рис. 192. Строение комплекса $[\text{ZnL}^3\text{Cl}_2]$

Полученный комплекс имеет молекулярное одноядерное строение (рис. 192). Координационный узел атома цинка – искажённый тетраэдр, образованный двумя атомами N лиганда L^3 и двумя хлорид-ионами. Хелатный металлоцикл ZnN_2C_2 практически плоский (двугранные углы $\text{N}^3\text{C}^4\text{N}^1\text{N}^2$ и $\text{N}^1\text{C}^4\text{N}^3\text{Zn}$ составляют 0.01° и 8.46° , соответственно) и практически симметричный относительно связей Zn-N^2 и Zn-N^3 , которые равны 2.057 \AA и 2.066 \AA , соответственно.

Комплекс $[\text{ZnL}^3\text{Cl}_2]$ обладает яркой синей люминесценцией, по интенсивности превышающей свечение соединения L^3 (рис. 193-194).

Для кристаллов комплекса $[\text{ZnL}^3\text{Cl}_2]$ и соединения L^3 были получены спектры возбуждения и эмиссии при комнатной температуре и при напряжении 450 В на спектрометре Cary Eclipse (Varian) (рис. 193-194). В спектре возбуждения комплекса наблюдается один максимум при 350 нм. На рисунке 194 показано сравнение спектров ФЛ комплекса цинка(II) и соединения L^3 при возбуждении 340 нм. Интенсивность полосы

в спектре ФЛ комплекса примерно в два раза превосходит интенсивность соединения L^3 , максимум этой полосы ($\lambda_{\text{макс}} = 373 \text{ нм}$) несколько смещён в коротковолновую область относительно её положения в спектре соединения L^3 ($\lambda_{\text{макс}} = 383 \text{ нм}$).

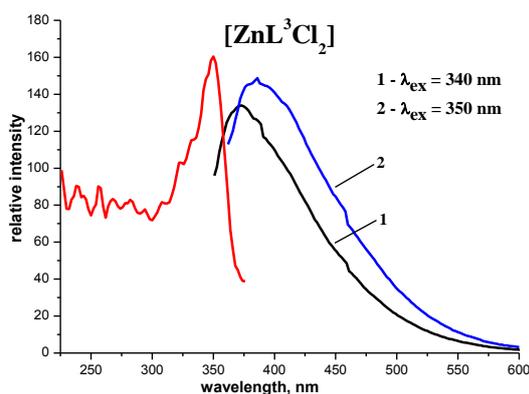


Рис. 193. Спектры возбуждения и эмиссии комплекса $[\text{ZnL}^3\text{Cl}_2]$

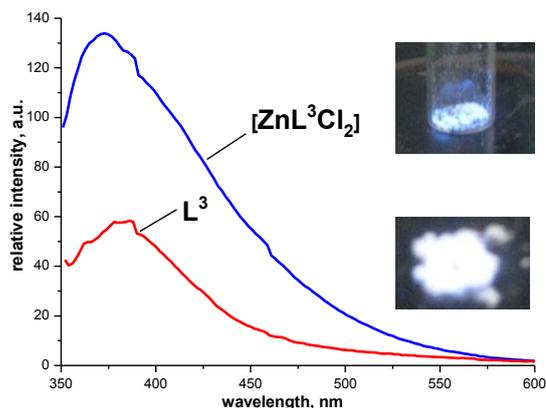


Рис. 194. Сравнение спектров ФЛ комплекса $[\text{ZnL}^3\text{Cl}_2]$ и L^3

3.4.4. Комплекс цинка(II) с лигандом HL^4

Комплекс $[\text{Zn}(\text{HL}^4)\text{Cl}_2]$ синтезировали по реакции ZnCl_2 и HL^4 в смеси $\text{Me}_2\text{CO}/\text{CHCl}_3$ (мольное соотношение $\text{Zn}:\text{HL}^4 = 1:1$) (схема 16) [175]. Монокристаллы этого комплекса получали медленной кристаллизацией из горячего раствора, содержащего ZnCl_2 и HL^4 , в этой же смеси растворителей.

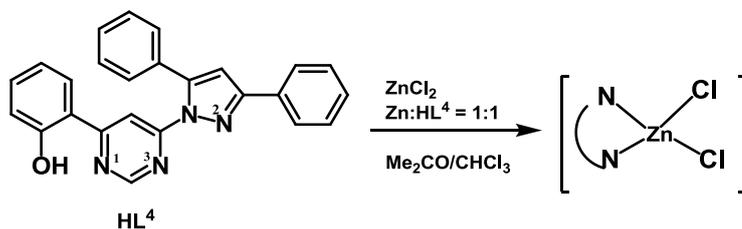


Схема 16. Синтез комплекса $[\text{Zn}(\text{HL}^4)\text{Cl}_2]$

По данным РСА комплекс имеет одноядерное молекулярное строение (рис. 195). Молекула соединения HL^4 координируется к атому цинка бидентатно-циклическим способом атомами N^2 пиразольного и N^3 пиримидинового колец. Координационный полиэдр атома цинка дополняется до искаженного тетраэдра двумя атомами хлора.

Элементарная ячейка комплекса $[\text{Zn}(\text{HL}^4)\text{Cl}_2]$ содержит две независимых молекулы (рис. 195), которые образуют димерный ансамбль за счёт образования коротких взаимодействий между атомами Cl и атомами H пиримидиновых колец ($\text{Cl}\cdots\text{H}$ 2.842 Å ($\text{Cl}\cdots\text{C}$ 3.783 Å) и $\text{Cl}\cdots\text{H}$ 2.682 Å ($\text{Cl}\cdots\text{C}$ 3.614 Å)). Также обнаружены короткие контакты между атомами Cl и атомами H , принадлежащих фенильным группам соседних молекул (расстояния $\text{Cl}\cdots\text{H}$ и $\text{Cl}\cdots\text{C}$ составляют 2.805 Å и 3.646 Å, 2.862 Å и 3.754 Å, 2.810 Å и 3.613 Å, соответственно).

Кроме того, в молекулах $[\text{Zn}(\text{HL}^4)\text{Cl}_2]$ существует внутримолекулярная водородная связь между атомом N^1 пиримидинового цикла и атомом H гидроксифенильной

группы ($N\cdots H$ 1.846 Å, $N\cdots O$ 2.588 Å для одной независимой молекулы и $N\cdots H$ 1.847 Å, $N\cdots O$ 2.591 Å для другой независимой молекулы комплекса).

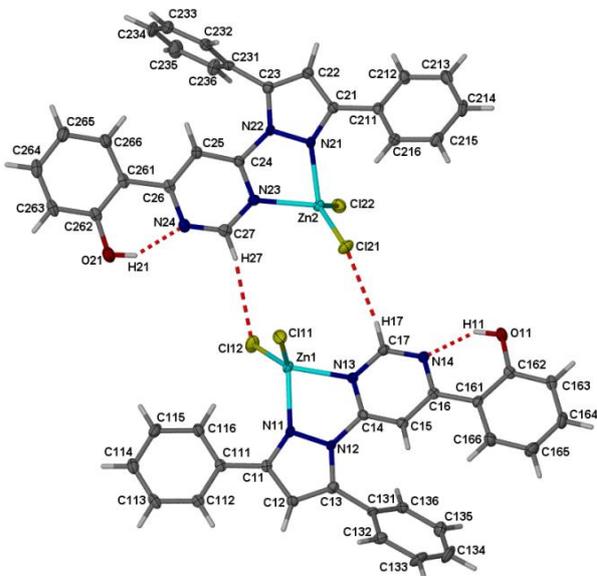


Рис. 195. Строение комплекса $[Zn(HL^4)Cl_2]$

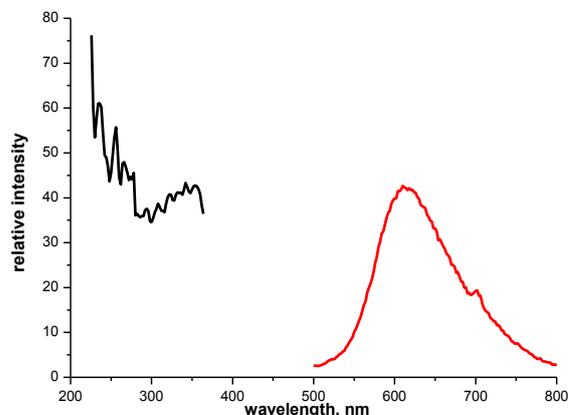


Рис. 196. Спектры эмиссии и возбуждения $[Zn(HL^4)Cl_2]$

Комплекс $[Zn(HL^4)Cl_2]$ обладает красной люминесценцией, необычной для комплексов цинка(II) (рис. 197). Максимум эмиссии заметно смещён в длинноволновую область относительно его положения в спектре HL^4 ($\lambda_{\text{макс}} = 575$ нм) и находится при 611 нм. Наблюдается понижение интенсивности люминесценции комплекса в сравнении с люминесценцией соединения HL^4 .

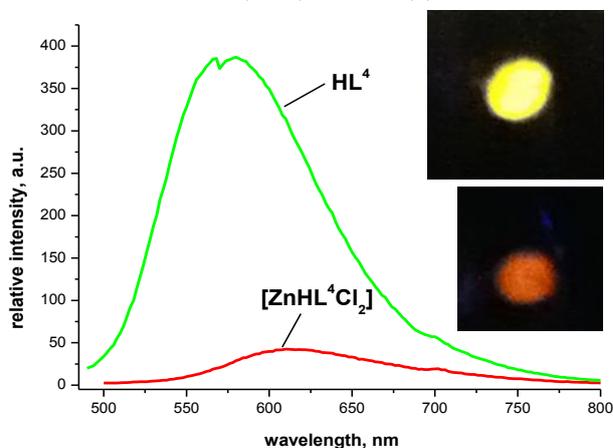


Рис 197. Сравнение эмиссии комплекса $[Zn(HL^4)Cl_2]$ и соединения HL^4

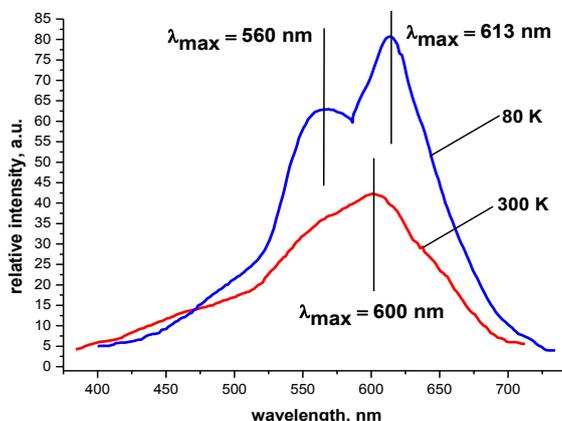


Рис. 198. ФЛ комплекса $[Zn(HL^4)Cl_2]$ при 300 К и 80 К

Исследование люминесцентных свойств комплекса $[Zn(HL^4)Cl_2]$ при температуре 80 К выявило весьма интересные особенности (рис. 198). Во-первых, при 80 К для соединения $[Zn(HL^4)Cl_2]$ наблюдается расщепление полосы эмиссии. Во-вторых, для комплекса наблюдается заметный рост интенсивности люминесценции при 80 К по сравнению со спектрами при 300 К.

3.4.5. Заключение к разделу «Комплексы цинка(II) и кадмия(II)»

Комплексы цинка(II) и кадмия(II) были получены методом непосредственного взаимодействия соли металла и лиганда в растворе. Во всех комплексах молекулы лигандов (L^1 , L^2 , L^3 и HL^4) координируются к атому металла бидентатно-циклическим способом. В комплексах цинка(II) стехиометрии $M:L = 1:1$ координационный узел – искажённый тетраэдр ZnN_2X_2 , к атому металла координирована одна молекула лиганда и два галогенид-иона. В комплексных соединениях $[Zn(L^1)_2Cl_2]$ и $[Cd(L^1)_2Cl_2] \cdot Solv$ атом металла находится в искажённо-октаэдрическом окружении.

Для комплексов цинка(II) и кадмия(II) с L^1 обнаружена яркая синяя фотолюминесценция. Для этой серии выявлены три 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 люминесценции комплексов $[ZnL^1X_2]$ ($X = Cl, Br, I$), $[Zn(L^1)_2Cl_2]$, CdL^1Cl_2 , $Cd(L^1)_2Cl_2$, $[ZnL^2Cl_2]$ (31b) 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 цинка(II) и кадмия(II), осуществляется за счёт внутрелигандных переходов.

Комплекс $[Zn(HL^4)Cl_2]$ демонстрирует необычную для комплексов цинка(II) красную люминесценцию ($\lambda_{\text{макс}} = 611$ нм), свободный лиганд HL^4 обладает жёлтой люминесценцией.

При исследовании эмиссионных свойств комплексов цинка(II) было обнаружено, что интенсивность ФЛ комплекса $[ZnL^2Cl_2]$ (31b) увеличивается примерно в 10 раз при 80 К по сравнению с эмиссией при 300 К.

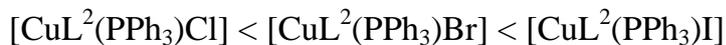
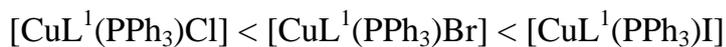
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза и получены 47 новых комплексных соединений Cu(I), Cu(I,II), Cu(II), Zn(II) и Cd(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 $[ML^nX_2]$, $[M(L^n)_2X_2] \cdot \text{Solv}$ ($M = \text{Zn}, \text{Cd}$; $X = \text{Cl}$ для $n = 1-4$, $X = \text{Br}, \text{I}$ для $n = 1$), $[\text{CuL}^n\text{X}]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) и $[\text{CuL}^n(\text{PPh}_3)\text{X}]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) имеют одноядерное строение. Комплексы $[\text{Cu}_2(\text{L}^n)_2\text{I}_2]$ 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 Cu(I). Показано, что ион BF_4^- выступает как внешнесферный анион в комплексах Cu(I), и как лиганд в комплексе Cu(II). В большинстве комплексов молекулы лигандов – $L^1, L^2, L^3, \text{HL}^4, \text{HL}^5$ – 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 Cu(II) до Cu(I,II), в твёрдую фазу выделяются комплексы Cu(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 Cu(I) обладают фотолюминесценцией в диапазоне цветов от жёлто-зелёного до оранжевого ($\lambda_{\text{макс}} = 550 - 640$ нм). Смещение полосы эмиссии в длинноволновую область относительно спектров лигандов свидетельствует о эмиссии из возбуждённых состояний с переносом заряда (MLCT). Для комплексов меди(I) наблюдается зависимость интенсивности фотолюминесценции от неорганиче-

ского 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 $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$ и соединения L^1 были 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 $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$. Более симметричное строение координационного узла и подавление колебательного тушения люминесценции приводит к уменьшению k_{nr} , увеличению времен жизни возбужденных состояний и квантовых выходов.

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 феноксигруппы) 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 L^1 обнаружена зависимость интенсивности люминесценции от стехиометрии и от входящего в состав комплекса иона металла: интенсивность возрастает в ряду $\text{CdL}^1\text{Cl}_2 < [\text{ZnL}^1\text{Cl}_2] < \text{Cd}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2 < [\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. – М.: Мир, 1984. – 336 с.
- [2] Столяров К.П., Григорьев Н.Н. Введение в люминесцентный анализ неорганических веществ. – Л.: Химия, 1967. – 364 с.
- [3] Horváth O. Photochemistry of copper(I) complexes // *Coord. Chem. Rev.* – 1994. – V. 135-136. – P. 303-324.
- [4] Ford P.C. Photochemical and Photophysical Studies of Tetranuclear Copper(I) Halide Cluster: an Overview // *Coord. Chem. Rev.* – 1994. – V. 303-324. – P. 129-140.
- [5] McMillin D.R., McNett K.M. Photoprocesses of Copper Complexes That Bind to DNA // *Chem. Rev.* – 1998. – V. 98. – P. 1201-1219.
- [6] Yam V.W.-W., Lo, K.K.-W., Fung W.K.-M., Wang, C.-R. Design of luminescent polynuclear copper(I) and silver(I) complexes with chalcogenides and acetylides as the bridging ligands // *Coord. Chem. Rev.* – 1998. – V. 171. – P. 17-41.
- [7] Ford P.C., Cariati E., Bourassa J. Photoluminescence Properties of Multinuclear Copper(I) Compounds // *Chem. Rev.* – 1999. – V. 99. – P. 3625-3647.
- [8] Vogler A., Kunkely H. Luminescent Metal Complexes: Diversity of Excited States // *Top. Curr. Chem.* – 2001. – V. 213. – P. 143-182.
- [9] Wang Y., Teng F., Xu Z., Qian L., Zhang T., Liu D. Photo-functional materials based on copper(I) complexes // *Prog. Nat. Sci.* – 2004. – V. 14, N 9. – P. 745-752.
- [10] Armaroli N., Accorsi., Cardinali F., Listorti A. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Copper // *Top. Curr. Chem.* – 2007. – V. 280. – P. 69-115.
- [11] Barbieri A., Accorsi G., Armaroli N. Luminescent complexes beyond the platinum group: the d^{10} avenue // *Chem. Commun.* – 2008. N 19. – P. 2185-2193.
- [12] Peng R., Li M., Li D. Copper(I) halides: A versatile family in coordination chemistry and crystal engineering // *Coord. Chem. Rev.* – 2010. – V. 254. – P. 1-18.
- [13] Tsuge K. Luminescent Complexes Containing Halogeno-bridged Dicopper(I) Unit $\{Cu_2(M-X)_2\}$ (X = Cl, Br, and I) // *Chem. Lett.* – 2013. – V.42. – P. 204-208.
- [14] Vitale M., Ford P.C. Luminescent mixed ligand copper(I) clusters $(CuI)_n(L)_m$ (L = pyridine, piperidine): thermodynamic control of molecular and supramolecular species // *Coord. Chem. Rev.* – 2001. – V. 219-221. – P. 3-16.
- [15] Blake A.J., Brooks N.R., Champness N.R., Hanton L.R., Hubberstey P.,

- Schroder M. Copper(I) halide supramolecular networks linked by N-heterocyclic donor bridging ligands // *Pure Appl. Chem.* – 1998. – V. 70, N 12. – P. 2351-2357.
- [16] Eitel E., Oelkrug D., Hiller W., Straehle J. Structural isomers of copper(I) iodide pyridine and their luminescence properties. Preparation and crystal structure of a new modification of $\text{CuI}(\text{NC}_5\text{H}_5)$ // *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B: Anorganische Chemie, Organische Chemie* – 1980. – V. 35B, N 10. – P. 1247-1253.
- [17] Raston C.L., White A.H. Crystal Structure of the Copper(I) iodide-Pyridine (1/1) Tetramer // *J.C.S. Dalton.* – 1976. – N 21. – P. 2153-2156.
- [18] Hardt H.D., Pierre A. Fluorescence thermochromism of pyridine copper iodides and copper iodide // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* – 1973. – V. 402, N 1. – P. 107-112.
- [19] Hardt H. D., Pierre A. Fluorescence thermochromism and symmetry of copper(I) complexes // *Inorg. Chim. Acta.* – 1977. – V. 25, N 2. – P. L59-L60.
- [20] Kyle K.R., Ford P.C. Dynamic quenching of the metal-to-ligand charge-transfer excited state of $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{pyridine})_4$. Exciplex formation and self-quenching // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – V. 111, N 13. – P. 5005-5006.
- [21] Blaskie M.W., McMillin D.R. Photostudies of copper(I) systems. 6. Room-temperature emission and quenching studies of bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)copper(I) // *Inorg. Chem.* – 1980. – V. 19, N 11. – P. 3519-3522.
- [22] McMillin D.R., Buckner M.T., Ahn B.T. A light-Induced Redox Reaction of Bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)copper(I) // *Inorg. Chem.* – 1977. – V. 16, N 4. – P. 943-945.
- [23] Anh B.T., McMillin D.R. Studies of Photoinduced Electron Transfer from Bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)copper(I) // *Inorg. Chem.* – 1978. – V. 17, N 8. – P. 2253-2258.
- [24] Kirchoff J.R., McMillin D.R., Robinson W.R., Powell D.R.; McKenzie A.T., Chen S. Steric effects and the behavior of $\text{Cu}(\text{NN})(\text{PPh}_3)^{2+}$ systems in fluid solution. Crystal and molecular structures of $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3$ and $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 1.5\text{EtOH}$ // *Inorg. Chem.* – 1985. – V. 24, N 23. – P. 3928-3933.
- [25] Dietrich-Buchecker C.O., Marnot P.A., Sauvage J.P., Kirchoff J.R., McMillin D.R. Bis(2,9-diphenyl-1,10-phenanthroline)copper(I): a copper complex with a long-lived charge-transfer excited state // *J. Chem. Soc. Chemical Commun.* – 1983. – V. 9. – P. 513-515.
- [26] Blasse G., Breddels P.A., McMillin D.R. The luminescence of solid bis(2,9-diphenyl-1,10-phenanthroline)copper(I) // *Chem. Phys. Lett.* – 1984. – V. 109, N 1.

– P. 24-26.

- [27] Palmer C.E.A., McMillin D.R., Kirmaier C., Holten D. Flash photolysis and quenching studies of copper(I) systems in the presence of Lewis bases: inorganic exciplexes? // *Inorg. Chem.* – 1987. – V. 26, N 19. – P. 3167-3170.
- [28] Kern J.M., Sauvage J.P. Photoassisted carbon-carbon coupling via electron transfer to benzylic halides by a bis(diimine)copper(I) complex // *J. Chem. Soc. Chemical Commun.* – 1987. – V. 8. – P. 546-548.
- [29] Breddels P.A., Berdowski P.A.M., Blasse G., McMillin D.R. Luminescence of some copper(I) complexes // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2: Molecular and Chemical Phys.* – 1982. – V. 78, N 3. – P. 595-601.
- [30] Casadonte D.J., McMillin D.R. Hindered internal conversion in rigid media. Thermally nonequilibrated 3IL and 3CT emissions from $[\text{Cu}(5\text{-X-phen})(\text{PPh}_3)_2]^+$ and $[\text{Cu}(4,7\text{-X}_2\text{-phen})(\text{PPh}_3)_2]^+$ systems in a glass at 77 K // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – V. 109, N 2. – P. 331-337.
- [31] Kuang S.-M., Cuttell D.G., McMillin D.R., Fanwick P.E., Walton R.A. Synthesis and Structural Characterization of Cu(I) and Ni(II) Complexes that Contain the Bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether Ligand. Novel Emission Properties for the Cu(I) Species // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 42, N 12. – P. 3313-3322.
- [32] Cuttell D.G., Kuang S.-M., Fanwick P.E., McMillin D.R., Walton R.A. Simple Cu(I) Complexes with Unprecedented Excited-State Lifetimes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124, N 6. – P. 6-7.
- [33] Zhang L., Li B. A series of 4,5-diazafluoren-9-one-derived ligands and their Cu(I) complexes: Synthesis, characterization and photophysical properties // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. – V. 362. – P. 4857-4861.
- [34] Chen Y., Chen J.-S., Gan X., Fu W.-F. Dinuclear copper(I) complexes containing diimine and phosphine ligands: Synthesis, copper-copper separation and photophysical properties // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. – V. 362. – P. 2492-2498.
- [35] Chen J.-L., Cao X.-F., Wang J.-Y., He L.-H., Liu Z.-Y., Wen H.-R., Chen Z.-N. Synthesis, Characterization, and Photophysical Properties of Heteroleptic Copper(I) Complexes with Functionalized 3-(2'-Pyridyl)-1,2,4-triazole Chelating Ligands // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52, N 17. – P. 9727-9740.
- [36] He L.-H., Chen J.-L., Zhang F., Cao X.-F., Tan X.-Z., Chen X.-X., Rong G., Luo P., Wen H.-R. Synthesis, characterization, and luminescence properties of mononuclear copper(I) halide complexes of 2-(2-benzimidazolyl)-6-methylpyridine // *Inorg. Chem. Commun.* – 2012. – V. 21. – P. 125-128.
- [37] Zink D.M., Baumann T., Friedrichs J., Nieger M., Braese S. Copper(I) Complexes

Based on Five-Membered PN Heterocycles: Structural Diversity Linked to Exciting Luminescence Properties // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52, N 23. – P. 13509-13520.

- [38] Zink D.M., Bächle M., Baumann T., Nieger M., Kühn M., Wang C., Kloppe W., Monkowius U., Hofbeck T., Yersin H., Bräse S. Synthesis, Structure, and Characterization of Dinuclear Copper(I) Halide Complexes with P^N Ligands Featuring Exciting Photoluminescence Properties // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52, N 5. – P. 2292-2305.
- [39] Leitl M.J., Küchle F.R., Mayer H.A., Wesemann L., Yersin H. Brightly Blue and Green Emitting Cu(I) Dimers for Singlet Harvesting in OLEDs // *J. Phys. Chem. A.* – 2013. – V. 117, N 46. – P. 11823-11836.
- [40] Starosta R., Brzuszkiewicz A., Bykowska A., Komarnicka U.K., Bażanów B., Florek M., Gadzała Ł., Jackulak N., Król J., Marycz K. A novel copper(I) complex, [CuI(2,2'-biquinoline)P(CH₂N(CH₂CH₂)₂O)₃] – Synthesis, characterisation and comparative studies on biological activity // *Polyhedron.* – 2013. – V. 50, N 1. – P. 481-489.
- [41] Volz D., Hirschbiel A.F., Zink D.M., Friedrichs J., Nieger M., Baumann T., Bräse S., Barner-Kowollik C. Highly efficient photoluminescent Cu(I)–PyrPHOS-metallopolymers // *J. Mater. Chem.* – 2014. – V. 2, N 8. – P. 1457-1462.
- [42] Song H.B., Wang Q.-M., Zhang Z.-Z., Mak T.C.W. A novel luminescent copper(I) complex containing an acetylenediide-bridged, butterfly-shaped tetranuclear core // *Chem. Commun.* – 2001. – N 17. – P. 1658-1659.
- [43] Zhou Yo., Chen W. Novel neutral octanuclear copper(I) complexes stabilized by pyridine linked bis(pyrazolate) ligands // *Dalton Trans.* – 2007. – N 44. – P. 5123-5125.
- [44] Uber J.S., Vogels Yo., van den Helder D., Mutikainen I., Turpeinen U., Fu W.T., Roubeau O., Gamez P., Reedijk J. Pyrazole-Based Ligands for the [Copper–TEMPO]-Mediated Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde and Structures of the Cu Coordination Compounds // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2007. – V. 2007, N 26. – P. 4197-4206.
- [45] Zhan S.-Z., Li M., Hou J.-Z., Ni J., Li D., Huang X.-C. Polymerizing Cluster Helicates into High-Connectivity Networks // *Chem.-Eur. J.* – 2008. – V. 14, N 29. – P. 8916-8921.
- [46] Zhang J.-X., He J., Yin Y.-G., Hu M.-H., Li D., Huang X.-C. Novel Thermochromism Relating to Supramolecular Cuprophilic Interaction: Design, Synthesis, and Luminescence of Copper(I) Pyrazolate Trimer and Polymer // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47, N 9. – P. 3471-3473.
- [47] Gennari M., Lanfranchi M., Marchiò L. Novel carbon-centered heteroscorpionate

- ligands: Cu(I) complexes and luminescence properties // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. – V. 362, N 12. – P. 4430-4438.
- [48] Chen J.-L., Gu W., Cao X.-F., Wen H.-R. Luminescent triply-bridged dicopper(I) complex possessing 3,5-bis{6-(2,2'-dipyridyl)}pyrazole as a bis-chelating ligand // *J. Coord. Chem.* – 2011. – V. 64, N 11. – P. 1903-1913.
- [49] Zhan S.-Z., Peng R., Lin S.-H., Ng S.-W., Li D. An unprecedented 2-D CuSCN coordination network containing both regular and irregular [Cu₃(SCN)₃] rings supported by a tridentate N-donor ligand // *CrystEngComm.* – 2010. – V. 12, N 5. – P. 1385-1387.
- [50] Hou L., Shi W.-J., Wang Y.-Y., Wang H.-H., Cui L., Chen P.-X., Shi Q.-Z., Trinuclear-based Copper(I) Pyrazolate Polymers: Effect of Trimer π -Acid···Halide/Pseudohalide Interactions on the Supramolecular Structure and Phosphorescence // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50, N 1. – P. 261-270.
- [51] Zhan S.-Z., Li M., Zhou X.-P., Ni J., Huang X.-C., Li D. From Simple to Complex: Topological Evolution and Luminescence Variation in a Copper(I) Pyridylpyrazolate System Tuned via Second Ligating Spacers // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50, N 18. – P. 8879-8892.
- [52] Shi W.-J., Hou L., Wang Y.-Y., Zhang L.-L., Zhao L., Shi Q.-Z. A new mixed-azolate Cu(I)-framework based on dinuclear and tetranuclear clusters: Synthesis, structure and luminescence // *Inorg. Chem. Commun.* – 2012. – V. 20. – P. 243-246.
- [53] Mukherjee S., Basu C., Chowdhury S., Chattopadhyay A.P., Ghorai A., Ghosh U., Stoeckli-Evans H. A new blue luminescent dichlorido-bridged dinuclear copper(II) complex with DNA binding and cytotoxic activities: Synthesis, structure and DFT studies // *Inorg. Chim. Acta.* – 2010. – V. 363, N 12. – P. 2752-2761.
- [54] Wen W., Jimin X., Dongpo X. Two Copper Complexes with Imidazole Ligands: Syntheses, Crystal Structures and Fluorescence // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2010. – V. 55, N 3. – P. 384-389.
- [55] Bai Ya., Zheng G.-S., Dang D.-B., Zheng Ya.-N., Ma P.-T. Two copper(II) complexes with 4-benzoylpyridine ligand: Synthesis, crystal structure and luminescent properties // *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* – 2011. – V. 79, N 5. – P. 1338-1344.
- [56] Bhar K., Choubey S., Mitra P., Rosair G., Ribas J., Ghosh B.K. Synthesis, structures, luminescence and magnetic properties of two dinuclear $\mu_{1,5}$ dicyanamide bridged copper(II) complexes containing a tetradentate N-donor Schiff base // *J. Mol. Struct.* – 2011. – V. 988. – P. 128-135.
- [57] Bhowmik P., Drew M.G.B., Chattopadhyay S. Synthesis and characterization of nickel(II) and copper(II) complexes with tetradentate Schiff base ligands //

Inorg. Chim. Acta. – 2011. – V. 366, N 1. – P. 62-67.

- [58] Tao B., Cheng F., Jiang X., Xia H. Synthesis, crystal structures and luminescent properties of nickel(II) and copper(II) hexaazamacrocyclic compounds with 1,3,5-benzenetricarboxylate ligands // *J. Mol. Struct.* – 2012. – V. 1028. – P. 176-180.
- [59] Mukherjee S., Chowdhury S., Ghorai A., Ghosh U., Stoeckli-Evans H. Synthesis, structure, interaction with DNA and cytotoxicity of a luminescent copper(II) complex with a hydrazone ligand // *Polyhedron.* – 2013. – V. 51. – P. 228-234.
- [60] Wang M.-Z., Li Yi., Ji J.-J., Huang G.-L., Zhang X., Li S.-H., Yang X.-J. Novel hybrids of Cu²⁺ ternary complexes of salicylidene-amino acid Schiff base with phenanthroline (or bipyridine) intercalated in Mg/Al-NO₃-layered double hydroxide // *Chin. Chem. Lett.* – 2013. – V. 24, N 7. – P. 593-596.
- [61] Luo Ya.-H., Wang Ya., Zhao J., Wang Yi-H. A thermally labile copper (II) complex with hetero N- and O-donor ligands: Crystal structure, Hirshfeld surfaces, thermal and luminescent properties // *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* – 2014. – V. 122. – P. 246-251.
- [62] Li L.-L., Liu L.-L., Ren Z.-G., Li H.-X., Zhang Y., Lang J.-P. Solvothermal assembly of a mixed-valence Cu(I,II) cyanide coordination polymer [Cu(II)Cu(I)₂(μ-Br)₂(μ-CN)₂(bdmpp)]_n by C–C bond cleavage of acetonitrile // *Cryst. Eng. Comm.* – 2009. – V. 11. – P. 2751-2756.
- [63] Delgado S., Santana A., Castillo O., Zamora F. Dynamic combinatorial chemistry in a solvothermal process of Cu(I,II) and organosulfur ligands // *Dalton Trans.* – 2010. – V. 39, N 9. – P. 2280-2287.
- [64] Bakhoda A., Safari N., Amani V., Khavasi H.R., Gheidi M. Dinuclear copper complexes of pyridylphenylphosphine ligands: Characterization of a mixed-valence CuII/CuI dimer // *Polyhedron.* – 2011. – V. 30, N 17. – P. 2950-2956.
- [65] Zheng S.-L., Chen X.-M. Recent Advances in Luminescent Monomeric, Multinuclear, and Polymeric Zn(II) and Cd(II) Coordination Complexes// *Aust. J. Chem.* – 2004. – V. 57, N 8. – P. 703-712.
- [66] Erxleben A. Structures and properties of Zn(II) coordination polymers // *Coord. Chem. Rev.* – 2003. – V. 246, N 1-2. – P. 203-228.
- [67] Jiang P., Guo Z. Fluorescent detection of zinc in biological systems: recent development on the design of chemosensors and biosensors // *Coord. Chem. Rev.* – 2004. – V. 248, N 1-2. – P. 205-229.
- [68] Wang S. Luminescence and electroluminescence of Al(III), B(III), Be(II) and Zn(II) complexes with nitrogen donors // *Coord. Chem. Rev.* – 2001. – V. 215, N 1. – P. 79-98.

- [69] Metelitsa A.V., Burlov A.S., Bezuglyi S.O., Borodkina I.G., Bren' V.A., Garnovskii A.D., Minkin V.I. Luminescent Complexes with Ligands Containing C=N Bond // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2006. – V. 32, N 12. – P. 858-868.
- [70] Yam V. W.-W., Lo K. K.-W. Luminescent polynuclear d^{10} metal complexes // *Chem. Soc. Rev.* – 1999. – V. 28, N 5. – P. 323-334.
- [71] Albrecht M., Fiege M., Osetska O. 8-Hydroxyquinolines in metallosupramolecular chemistry // *Coord. Chem. Rev.* – 2008. – V. 252, N 8-9. – P. 812-824.
- [72] Патент № 1067165 A2. «Organic electroluminescent element». Дата регистрации 10.01.2001. Авторы: Ueda N., Suzuri Y., Yamada T., Kita H. *Eur. Pat. Appl.*, 2001.
- [73] Патент № US 20070072003 A1. «Organic electroluminescent devices based on zinc coordination complexes». Дата регистрации 28.09.2006. Авторы: Ise T., Ichijima S. *U.S. Pat. Appl. Publ.* 2007.
- [74] Basak S., Hui P., Boodida S., Chandrasekar R. Micropatterning of Metallopolymers: Syntheses of Back-to-Back Coupled Octylated 2,6-Bis(pyrazolyl)pyridine Ligands and Their Solution-Processable Coordination Polymers // *J. Org. Chem.* – 2012. – V. 77, N 7. – P. 3620-3626.
- [75] Савельева З.А., Попов С.А., Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Усков Е.М., Ткачёв А.В., Ларионов С.В. Синтез, структура и люминесцентные свойства комплекса $ZnLCl_2$ (2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-4-метилхинолин) // *Изв. АН. Сер.хим.* – 2009. – № 9. – С. 1780-1783.
- [76] Ларионов С.В., Савельева З.А., Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Усков Е.М., Попов С.А., Ткачёв А.В. Кристаллическая структура и фотолюминесценция оптически-активного комплекса $[ZnL^1Cl_2]$, где L^1 = пиразолилхинолин - производное монотерпеноида (+)-3-карена // *Жур. Структур. Хим.* – 2010. – Т. 51, №3. – С. 537-543.
- [77] Das K., Konar S., Jana A., Barik A.K., Roy S., Kar S.K. Mononuclear, dinuclear and 1-D polymeric complexes of Cd(II) of a pyridyl pyrazole ligand: Syntheses, crystal structures and photoluminescence studies // *J. Mol. Struct.* – 2013. – V. 1036. – P. 392-401.
- [78] Божевольнов Е.А., Фёдорова Л.Ф., Красавин И.А., Дзиомко В.М. 1-(8-окси-2-хинолил)-3,5-диметилпиразол как реагент для определения кадмия люминесцентным методом // *Журн. аналит. химии.* – 1970. – Т. 25, №9. – С. 1722-1726.
- [79] Ларионов С.В., Савельева З.А., Романенко Г.В., Усков Е.М., Рахманова М.И., Попов С.А., Ткачёв А.В. Синтез, структура и синяя люминесценция координационного цепочечного полимера $[Cd_2(L)Cl_4]_n$ (L = 2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-4-метилхинолин) // *Координац. химия.* – 2011. – Т. 37,

- [80] Ларионов С.В., Савельева З.А., Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Усков Е.М., Рахманова М.И., Попов С.А., Ткачев А.В. Кристаллическая структура сольвата $[Cd_2L_2Cl_4] \cdot CH_2Cl_2$ (L = пиразолилхинолин - производное монотерпеноида (+)-3-карена) и фотолюминесценция хирального комплекса $CdLCl_2$ // Журн. структур. химии. – 2011. – Т. 52, №3. – С. 547-553.
- [81] 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-1*H*-pyrazol-1-yl)-6-(4-methoxyphenyl)pyrimidine-4-carboxylic acid: Synthesis, structure and luminescence // Inorg. Chem. Comm. – 2011. – V. 14, N 5. – P. 749-752.
- [82] Mautner F.A., Berger C., Dartez M.J., Nguyen Q.L., Favreau J., Massoud S.S. Cadmium(II) and zinc(II) azido complexes with different nuclearity and dimensionality // Polyhedron. – 2014. – V. 69. – P. 48-54.
- [83] Shyamal M., Panja A., Saha A. Five new mononuclear zinc(II) complexes with a tetradentate N-donor Schiff base: Syntheses, structures and influence of anionic coligands on the luminescence behaviour and supramolecular interactions // Polyhedron. – 2014. – V. 69. – P. 141-148.
- [84] Lee H., Noha T.H., Jung O.-S. Halogen effects on photoluminescence and catalytic properties: a series of spatially arranged trimetallic zinc(II) complexes // Dalton Trans. – 2014. – V. 43, N 10. – P. 384-3849.
- [85] Kani I., Kurtka M. Synthesis, characterization, and luminescence of zinc(II) and cadmium(II) coordination complexes: $[Zn(phen)_2(CH_3COO)](ClO_4)$, $[Zn(bpy)_2(ClO_4)](ClO_4)$, and $[Cd(phen)_2(NO_3)_2]$ // Turk. J. Chem. – 2013. – V. 37, N 6. – P. 993-1006.
- [86] Gao B., Fang L., Zhang R., Men J. Synthesis and luminescence properties of polymeric complexes of Cu(II), Zn(II) and Al(III) with 8-hydroxyquinoline side group-containing polysulfone // Synth. Met. – 2013. – V. 165. – P. 27- 34.
- [87] Deng J.-H., Zhong D.-C., Luo X.-Z., Wanga K.-J., Mei G.-Q. Syntheses, crystal structures and luminescent investigations of cobalt(II) and zinc(II) complexes with 2-propyl-4,5-dicarboxylate-imidazole (H_3PIDC) // Inorg. Chem. Commun. – 2013. – V. 36. – P. 249-252.
- [88] Rai V.K., Srivastava R., Kamalasanan M.N. White organic light-emitting diodes based on blue fluorescent bis(2-(2-hydroxyphenyl)benzoxazolate)zinc $[Zn(hpb)_2]$ doped with DCM dye // Synth. Met. – 2009. – V. 159. – P. 234-237.
- [89] Hao Yu., Meng W., Xu H., Wang H., Liu X., Xu B. White organic light-emitting diodes based on a novel Zn complex with high CRI combining emission from

excitons and interface-formed electroplex // *Org. Electron.* – 2011. – V. 12, N 1. – P. 136-142.

- [90] Иващенко А.В., Васильев А.И., Гаричева О.Н., Зайцева Е.С. Синтез и исследование комплексных соединений галогенидов кобальта(II) с производными 2- и 4-(1*H*-пиразол-1-ил)-пиримидина // *Координац. химия.* – 1981. – Т. 7, №8. – С. 1236-1241.
- [91] Иващенко А.В., Богданов А.П., Васильев А.И., Гаричева О.Н., Зайцева Е.С., Оликов И.И. Синтез и исследование комплексных соединений галогенидов кобальта(II) с новыми бидентатными лигандами // *Координац. химия.* – 1981. – Т. 7, №7. – С. 1084-1090.
- [92] Иващенко А.В., Гаричева О.Н., Богданов А.П., Малышкин А.П. Синтез и строение комплексов галогенидов кобальта(II) и меди(II) с производными 3-[2-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидин-4-ил]- и 3-[4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидин-2-ил]-амино-1(2)*H*-1,2,4-триазола // *Координац. химия.* – 1983. – Т. 9, №8. – С. 1089-1095.
- [93] Steel P.J., Constable E.C. Syntheses of New Pyrazole-derived Chelating Ligands // *J. Chem. Research (S).* – 1989. – P. 189.
- [94] Steel P.J., Constable E.C. Syntheses of New Pyrazole-derived Chelating Ligands // *J. Chem. Research (M).* – 1989. – P. 1601-1609.
- [95] Steel P.J., Constable E.C. Synthesis, Spectroscopy, and Electrochemistry of Homo- and Hetero-leptic Ruthenium(II) Complexes of New Pyrazole-containing Bidentate Ligands // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1990. – N 4. – P. 1389-1396.
- [96] Патент № WO 2007029466 A1. «Organic electroluminescent device, display and illuminating device». Дата регистрации 15.03.2007. Авторы: Yasukawa N., Otsu S., Oshiyama T., Katoh E. PCT Int. Appl. 2007.
- [97] Бушуев М.Б., Кривопалов В.П., Пересыпкина Е.В. Вировец А.В., Шведенков Ю.Г., Шелудякова Л.А., Семиколенова 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-1*H*-пиразолил-1-ил)-6-метил-2-фенилпиримидином // *Координац. химия.* – 2009. – Т. 35, №8. – С. 606-617.
- [98] Peresyapkina 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-1*H*-pyrazol-1-yl)-6-methyl-2-phenylpyrimidine)dichlorocopper(II) // *Acta Crystallogr, Sec B*, – 2005. – sect. B61. – P. 164-173.
- [99] Gupta S., Pal S., Barik A.K., Roy S., Hazra A., Mandal T.N., Butcher R.J., Kar S.K.

Molybdenum(VI) complexes of a few pyrimidine derived ligands and the study of metal mediated C = N bond cleavage resulting in ligand transformation during complex formation // *Polyhedron*. – 2009. – V. 28, N 4. – P. 711-720.

- [100] Патент № WO 2009/111229 A2. «Tridentate platinum(II) complexes». Дата регистрации 11.09.2007. Авторы: Li J., Wang Z. Turner E. PCT Int. Appl. 2009.
- [101] Bushuev M.B., Gatilov Yu. V., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B. Cu(II) complex with 6-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-2-(pyrimidin-2-yl)-4-amine: synthesis, crystal, and electronic spectroscopy // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2012. – V. 65, N 3. – P. 550-558.
- [102] Uson R., Oro L. A., Esteban M., Carmona D. Rhodium(I) complexes with pyridazine, 4,6-dimethyl-pyrimidine, 4,6-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)pyrimidine, 3,6-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)pyridazine and 3-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-6-chloropyridazine // *Polyhedron* – 1984. – V. 3. – P. 213-221.
- [103] Бушуев М.Б., Кривопапов В.П., Семиколенова Н.В., Шведенков Ю.Г., Шелудякова Л.А., Маскаленко Г.Г., Лавренова Л.Г., Захаров В.А., Ларионов С.В. Синтез координационных соединений меди(II) с 4,6-бис(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)пиримидином, 4-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)пиримидин и их каталитическая активность в реакции полимеризации этилена // *Координац. химия*. – 2007. – Т. 33, №8. – P. 612-617.
- [104] Gomez de la Torre F., de la Hoz A., Jalon F.A., Manzano B.R., Rodriguez A.M., Elguero J., Martinez-Ripoll M. Pd(II) Complexes with Polydentate Nitrogen Ligands. Molecular Recognition and Dynamic Behavior Involving Pd-N Bond Rupture. X-ray Molecular Structures of $[\{Pd(C_6HF_4)_2\}(bpzpm)]$ and $[\{Pd(\eta^3-C_4H_7)\}_2(bpzpm)](CF_3SO_3)_2$ [bpzpm = 4,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyrimidine] // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39, N 6. – P. 1152-1162.
- [105] Elguero J., Guerrero A., de la Torre F.G., de la Hoz A., Jalon F.A., Manzano B.R., Rodriguez A. New complexes with pyrazole-containing ligands and different metallic centres. Comparative study of their fluxional behaviour involving M-N bond rupture // *N. J. Chem.* – 2001. – V. 25, N 8. – P. 1050-1060.
- [106] Prasad K.T., Therrien B., Geib S., Rao K.M. Mono and dinuclear half-sandwich platinum group metal complexes bearing pyrazolyl-pyrimidine ligands: Syntheses and structural studies // *J. Organomet. Chem.* – 2010. – N 695. – P. 495-504.
- [107] Manzano B.R., Jalon F.A., Ortiz I.M., Soriano M.L., de la Torre F.G., Elguero J., Maestro M.A., Mereiter K., Claridge T.D.W. Self-assembly of Ligands Designed for the Building of a New Type of [2×2] Metallic Grid. Anion Encapsulation and Diffusion NMR Spectroscopy // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47, N 2. – P. 413-428.

- [108] Ortiz M.I., Soriano M.L., Carranza M.P., Jalon F.A., Steed J.W., Mereiter K., Rodriguez A.M., Quinonero D., Deya P.M., Manzano, B.R. New [2×2] Copper(I) Grids as Anion Receptors. Effect of Ligand Functionalization on the Ability to Host Counteranions by Hydrogen Bonds // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49, N 19. – P. 8828-8847.
- [109] Carrion M.C., Ortiz I.M., Jalon F.A., Monzano B.R. Ag(I) and Cu(I) [2x2] Chiral Grids Containing Pyrimidine Ligands with Camphor Moieties. Arene Encapsulation // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – V. 11, N 5. – P. 1766-1776.
- [110] Ishida T., Yanagi K., Nogami, T. Trans-Fused Macrobicycle “Betweenanene” around a Planar $\text{Cu}_2(\mu\text{-CH}_3\text{O})_2$ Core Showing Remarkable Antiferromagnetic Interaction,» *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44, N 21. – P. 7307-7309.
- [111] Brunet E., Juanes O., Sedano R., Rodriguez-Ubis J.C. Lanthanide complexes of new polyaminocarboxylates with the bis-pyrazolylpyrimidine chromophore // *Tetrahedron Lett.* – 2007. – V. 48, N 7. – P. 1091-1094.
- [112] Bushuev M.B., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Daletsky V.A., Berezovskii G.A., Sheludyakova L.A., Varnek V.A. Spin crossover complex $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{L}^1 = 4\text{-methyl-2,6-bis}(1H\text{-pyrazol-1-yl})\text{pyrimidine}$): Synthesis and properties // *Polyhedron.* – 2012. – V. 43, N 1. – P. 81-88.
- [113] Gelling A., Noble D.R., Orrell K.G., Osborne A.G., Sik V. Synthesis and solution fluxionality of rhenium(I) carbonyl complexes of 2,4,6-tris(pyrazolyl)pyrimidines (L), $[\text{ReX}(\text{CO})_3\text{L}]$ (X = Cl, Br or I). Isolation and identification of the dinuclear complex $[\{\text{ReBr}(\text{CO})_3\}_2\text{L}]$ // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1996. – N 14. – P. 3065-3070.
- [114] Starck M., Charbonnière L., Ziessel R. Napuercleophilic Substitution on Polyfluorinated Pyridine and Pyrimidine Rings for Construction of Lanthanide Ligands // *Synthesis.* – 2014. – V. 45, N 6. – P. 837-844.
- [115] Бушуев М.Б., Кривоपालов В.П., Семиколонова 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) и меди(I) с 2-(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)-4,6-дифенилпиримидином. Каталитическая активность соединений меди(II) в реакции полимеризации этилена // *Координац. химия.* – 2006. – Т. 32, №3. – P. 208-216.
- [116] Suarez-Varela J., Soto L., Legros J.P., Esteve C., Garcia J. Electronic properties and crystal structure of aqua (mepirizole-oxalato)copper(II)monohydrate: $[\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2)\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Polyhedron.* – 1988. – V. 7, N 3. – P. 229-234.
- [117] Bella A.F., Ruiz A., Claver C., Sepulveda F., Jalorn F.A., Manzano B.R. Pyrazolylpyrimidine based ligands in palladium catalyzed copolymerization and

- terpolymerization of CO/olefins // *J. Organomet. Chem.* – 2008. – V. 693, N 7. – P. 1269-1275.
- [118] Garcia-Lozano J., Server-Carrio J., Molla M.C., Escriva E. Monomeric cis-isothiocyanato complexes. Crystal and molecular structure of $[\text{Mn}(\text{mep})_2(\text{NCS})_2]$ (mep = 4-methoxy-2-(5-methoxy-3-methyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-6-methylpyrimidine) // *Transition Met.Chem.* – 1997. – V. 22, N 2. – P. 161-163.
- [119] Soto L., Legros J.-P., Molla M.-C., Garcia J. Dichloro(mepirizole)copper(II) // *Acta Crystallogr.* – 1987. – V. C43. – P. 834-836.
- [120] Soto L., Garcia J., Escriva E., Legros J.-P., Tuchagues J.-P., Dahan F., Fuertes A. Synthesis, characterization and magnetic properties of μ -Oxalato- and μ -oxamido-bridged copper(II) dimers. Crystal and molecular structures of $[\text{Cu}_2(\text{mepirizole})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}_2(\text{mepirizole})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Cu}_2(\text{mepirizole})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_3)_2]$ // *Inorg. Chem.* – 1989. – V. 28, N 17. – P. 3378-3386.
- [121] Soto L., Garcia J., Escriva E. Legros J.P. Crystal and Molecular structure of tris(mepirizole) copper(II) hexafluorophosphate [mepirizole = 4-methoxy-2-(5-methoxy-3-methyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-6-methylpyrimidine] // *Polyhedron.* – 1992. – V. 11, N 6. – P. 647-654.
- [122] Oshima Y., Akimoto T., Tsukada W., Yamasaki T., Yamaguchi K., Kojima H., Studies on Pyrimidinylpyrazoles. IV. Pharmacological Activities of 1-(4-Methoxy-6-methyl-2-pyrimidinyl)-3-methyl-5-methoxypyrazole and Its Related Compounds // *Chem. Pharm. Bull.* – 1969. – V. 17, N 7. – P. 1492-1498.
- [123] Иващенко А.В., Иванов О.В., Васильев А.И., Погарёва В.Г., Дзиомко В.М., Синтез и исследование комплексных соединений 5-этил-6-метил-2-(4-этил-3,5-ди-*n*-пропил-1-пиразолил)-3*H*-4-пиримидинона с галогенидами кобальта(II), никеля(II) и меди(II) // *Координац. химия.* – 1977. – Т. 3, №4. – С. 553-557.
- [124] Иващенко А.В., Богданов А.П., Дзиомко В.М., Зеленцов В.В., Титов В.В. Синтез и исследование комплексных соединений кобальта(II) и никеля(II) с производными 2-(пиразол-1-ил)-4(3*H*)-пиримидинона // *Координац. химия.* – 1978. – Т. 4, №11. – С. 1712-1717.
- [125] Дзиомко В.М., Авилина В.Н., Иващенко А.В. Экстракционное разделение переходных металлов производными 2-(пиразол-1-ил)-4(3*H*)-пиримидинона // *Координац. химия.* – 1980. – Т. 6, №3. – С. 328-331.
- [126] Carrion M.C., Diaz A., Guerrero A., Jalon F.A., Manzano B.R., Rodriguez A. New palladium and platinum polyfluorophenyl complexes with pyrazolyl N-donor ligands. Analysis of the restricted rotation of the poly fluorophenyl rings //

- [127] Canellas P., Bauza A., Garcia-Raso A., Fiol J.J., Deya P.M., Molins E., Mata I., Frontera A. Synthesis, X-ray characterization and computational studies of Cu(II) complexes of N-pyrazolyl pyrimidine // Dalton Trans. – 2012. – V. 41, N 36. – P. 11161-11169.
- [128] Canellas P., Torres M., Bauzá A., Cánaves M. M., Sánchez K., Cabra M.I., García-Raso A., Fiol J. J., Deyà P.M., Molins E., Mata I., Frontera A. Complexes of Zinc(II) with N-Imidazolyl- and N-Pyrazolylpyrimidine Donor Ligands: Synthesis, Crystal Structures, and Theoretical Study // Eur. J. Inorg. Chem. – 2012. – V. 2012, N 25. – P. 3995-4003.
- [129] Saha N., Mukherjee D. Metal complexes of pyrimidine-derived ligands. Tris-complexes of Co(II), Ni(II) and Cu(II) fluoroborates, perchlorates and iodides with 3,5-dimethyl-1-(4',6'-dimethyl-2'-pyrimidyl)pyrazole, a potential anti-tumor agent // Polyhedron – 1983. – V. 2, N 1. – P. 47-51.
- [130] Saha N., Mukherjee D. Metal-complexes of pyrimidine-derived ligands. 6. Bischelates of cobalt(II), nickel(II) and monochelates of copper(II) with 3,5-dimethyl-1-(4',6'-dimethyl-2'-pyrimidyl)pyrazole, a potential antitumor agent // Transition Met. Chem. – 1987. – V. 12, N 2. – P. 156-159.
- [131] Saha N., Mukherjee D. Metal Complexes of Pyrimidine-derived Ligands. Palladium(II), Platinum(II) and Rhodium(III) Complexes with 3,5-Dimethyl-1-(4,6-dimethyl-2-pyrimidyl)pyrazol // Inorg. Chim. Acta. – 1987. – V. 137, N 3. – P. 161-166.
- [132] Mukherjee D., Synthesis and characterization of a few bis- and tris-complexes of iron(II) with 3,5-dimethyl-1-(4',6'-dimethyl-2'-pyrimidyl)pyrazole // J. Indian Chem. Soc. – 2006. – V. 83, N 12. – P. 1267-1269.
- [133] Chatt J., Vallarino L.M., Venanzi L.M. Olefin Co-ordination Compounds. Part V.¹ Some Diene Complexes of Palladium(II) and their Alkoxy-derivative // J. Chem. Soc. – 1957. – P. 3413-3416.
- [134] Jalon F.A., Manzano B.R., Moreno-Lara B. Apparent allyl rotation and PD-N bond rupture in allylpalladium complexes with N-donor ligands - Evidence of an associative mechanism // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – V. 2005, N 1. – P. 100-109.
- [135] Mandal T.N., Roy S., Barik A.K., Gupta S., Butcher R.J., Kar S.K. Synthesis and structural characterization of copper(II) and vanadium(V) complexes of pyridyl/pyrimidyl-pyrazole derived Schiff base ligands – Metal specific adjustment of ligand binding mode // Polyhedron. – 2008. – V. 27, N 15. – P. 3267-3274.
- [136] Mandal T.N., Roy S., Barik A.K., Gupta S., Butcher R.J., Kar S.K. Unusual complexation of Cu(I) by pyrimidine/pyridine-pyrazole derived ligands exploiting

the molecular function of 2-mercapto-4,6-dimethylpyrimidine – Syntheses, crystal structures and electrochemistry// *Inorg. Chim. Acta.* – 2008. – V. 362, N 4. – P. 1315-1322.

- [137] Mandal T.N., Roy S., Gupta S., Das K., Saha R., Mostafa G., Butcher R.J., Liu C.-M., Kar S.K. 1D Cu(II) coordination polymer exhibiting ferromagnetic interactions and a mononuclear Cu(II) complex of substituted pyrazole carboxylic acids: Synthesis, haracterization and crystal structure // *Polyhedron.* – 2011. – V. 30, N 9. – P. 1571-1578.
- [138] Mandal T.N., Roy S., Gupta S., Paul B.K., Butcher R.J., Rheingold A.L., Kar S.K. Syntheses, characterization, X-ray crystal structures and emission properties of five oxovanadium(V) complexes with pyridyl/pyrimidyl–pyrazole derived ditopic ligands // *Polyhedron.* – 2011. – V. 30, N 9. – P. 1595-1603.
- [139] Adhikari N., Saha N. Synthesis and spectroscopic characterization of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes with 5-methyl-1-(2'-pyridyl)pyrazole-3-carboxylic acid and 5-methyl-1-(4',6'-dimethyl-2'-pyrimidyl)pyrazole-3-carboxylic acid // *J. Indian Chem.* – 2006. – V. 83, N 5. – P. 427-433.
- [140] Ivanova T.M., Naumkin A.V., Linko R.V., Petrov A.V., Bazanov M.I., Dyumaev K.M. Complexes of Cobalt(II) Halides with 2-(1*H*-Pyrazol-1-yl)-4(3*H*)-Pyrimidinone // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2007. – V. 52, N 10. – P. 1527-1529.
- [141] Naito T., Yoshikawa T., Kitahara S., Aoki N. Studies on Pyrimidinylpyrazoles. I. Syntheses of 1-and 2-Pyrimidinyl-3-methylpyrazolin-5-one Derivatives // *Chem. Pharm. Bull.* – 1969. – V. 17, N 7. – P. 1467-1478.
- [142] Molla M.C., Garcia J., Borres J. Complexes of 4-Methoxy-2-(5-Methoxy-3-Methyl-Pyrazol-1-yl)-6-Methyl-Pyrimidine;Complexes of Cobalt(II); Nickel(II); Copper(II) and Zinc(II) // *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* – 1985. – V. 15, N 5. – P. 553-561.
- [143] Olmos M.M., Lozano J.G., Tortonda J.B. Complex-formation between 4-methoxy-2-(5-methoxy-3-methyl-pyrazol-1-il)-6-methyl pyrimidine and Co(II), Ni(II) and Cu(II) ions in solution // *Anales de Quimica Serie B-Quimica Inorganica y Quimica Analytica.* – 1985. – V. 81, N 17. – P. 3378-3386.
- [144] Garcia J., Molla M., Borrás J. Complex of 4-Methoxy-2-(5-methoxy-3-methyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-6-methylpyrimidine, an anti-inflammatory agent – I. Copper(II) perchlorate complexes // *Polyhedron.* – 1985. – V. 4, N 4. – P. 757-760.
- [145] Tormos J.G., Molla M.C., Garcia J. Hexafluorophosphate and Oxalate Complexes of 4-Methoxy-2-(5-methoxy-3-methyl-pyrazol-1-yl)-6-methylpyrimidine with Co(II), Ni(II), and Cu(II) // *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* – 1986. – V. 16, N 6. – P. 821-829.

- [146] Beneto M., Soto L., Garcia-Lozano J., Escriva E., Legros J.-P., Dahan F. Crystal and molecular structure and properties of the first characterized copper(II) one-dimensional polymer containing mepirizole [4-methoxy-2-(5-methoxy-3-methyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-6-methylpyrimidine] // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1991. – N 4. – P. 1057-1061.
- [147] Soto Tuero L, Garcia-Lozano J., Monto E.E., Borja M.B., Dahan F., Tuchagues J.-P., Legros J.-P. Crystal and molecular structure and magnetic properties of a new μ -oxalato binuclear copper(II) complex containing mepirizole // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1991. – N 10. – P. 2619-2624.
- [148] Garcia-Lozano J., Server-Carrion J., Escriva E., Folgado J.-V., Molla C., Lezama L. X-ray, crystal structure and electronic properties of chlorobis(mepirizole)copper(II) tetrafluoroborate (mepirizole = 4-methoxy-2-(5-methoxy-3-methyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-6-methylpyrimidine) // Polyhedron. – 1997. – V. 16, N 6. – P. 939-944.
- [149] Onoa G.B., Moreno V., Font-Bardia M., Solans X., Perez J.M., Alonso C. , «Structural and cytotoxic study of new Pt(II) and Pd(II) complexes with the bi-heterocyclic ligand mepirizole // J. Inorg. Biochem. – 1999. – V. 75, N 3. – P. 205-212.
- [150] Alvarez-Boo P., Casas J.S., Castellano E.E., Couce M.D., Freijanes E., Furlani, A., Russo U., Scarcia V., Sordo J., Varela M. Synthesis, characterization and cytotoxic activity of complexes of diorganotin(IV) dihalides with mepirizole // Appl. Organomet. Chem. – 2001. – V. 15, N 1. – P. 75-81.
- [151] Alvarez-Boo P., Casas J.S., Castellano E.E., Castineiras A., Couce M.D., Freijanes E., Russo U., Sordo J., Varela M. Mepirizole complexes of tin(IV) halides and dimethyltin(IV) dihalides. The crystal and molecular structures of $[\text{SnMe}_2\text{X}_2(\text{M})]$ (X = Cl, Br) // Main Group of Met. Chim. – 2001. – V. 24, N 10. – P. 663-668.
- [152] Escriva E., Garcia-Lozano J., Martinez-Lillo J., Nunez H., Server-Carrion J., Soto L., Carrasco R., Cano J. Synthesis, Crystal Structure, Magnetic Properties, and Theoretical Studies of $[\{\text{Cu}(\text{mepirizole})\text{Br}\}_2(\text{i-OH})(\text{i-pz})]$ (Mepirizole = 4-Methoxy-2-(5-methoxy-3-methyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-6-methylpyrimidine; pz = Pyrazolate), a Novel *i*-Pyrazolato-*i*-Hydroxo-Dibridged Copper(II) Complex // Inorg. Chem. – 2003. – V. 42, N 25. – P. 8328-8336.
- [153] Mukhopadhyay P.P., Chambron J.-C., Graff R. The $[\text{Pd}(\text{bipy})]^{2+}$ ‘‘merry-go-round’’: Insights into the lability of the Pd–N bond // C. R. Chimie. – 2009. – V. 12, N 12. – P. 1267-1274.
- [154] Карякин Ю.В., Ангелов, И.И. Чистые химические вещества. – М.: Мир, 1974. – 408 с.
- [155] Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу т.4. – М.: Мир, 1985. –

- [156] Wright G.T. Absolute Quantum Efficiency of Photofluorescence of Anthracene Crystals // Proc. Phys. Soc. B. – 1955. – V. 68, N 4. – P. 241-248.
- [157] Семёнов А. А. Очерк химии природных веществ. – Новосибирск: Наука, 2000. – 664 с.
- [158] Солдатенков А.Т., Колядина Н.М., Шендрик И.В. Основы органической химии лекарственных веществ. – М.: Мир, 2001. – 192 с.
- [159] 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-1*H*-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. 36, N 7. – P. 1547-1555.
- [160] 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.
- [161] Addison A.W., Rao T.N. Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) Compounds containing Nitrogen-Sulphur Donor Ligands ; the Crystal and Molecular Structure of Aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) Perchlorate // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1984. – N 7. – P. 1349-1356.
- [162] Mooibroek T.J., Gamez P., Reedijk J. Lone pair – π interactions: a new supramolecular bond? // Cryst. Eng. Comm. – 2008. – V. 10, N 11. – P. 1501-1515.
- [163] Egli M., Sarkhel S. Lone Pair-Aromatic Interactions: To Stabilize or Not to Stabilize // Acc. Chem. Res. – 2007. – V. 40, N 3. – P. 197-205.
- [164] Biswas C., Drew M.G.B., Escudero D., Frontera A., Ghosh A. Anion- π , Lone-Pair- π , π - π and Hydrogen-Bonding Interactions in a Cu^{II} Complex of 2-Picolinate and Protonated 4,4'-Bipyridine: Crystal Structure and Theoretical Studies // Eur. J. Inorg. Chem. – 2009. – V. 2009, N 15. – P. 2238-2246.
- [165] Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М: Мир, 1991. – 536 с.
- [166] Healy P.C., Pakawatchai C., White A.H. Lewis-base adducts of Group 1B metal(I) compounds. Part 18. Stereo-chemistries and structures of the 1 : 1 neutral complexes of CuIX with 1,10-phenanthroline (X = I) or 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline

(X = I, Br, or Cl) // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1985. – N 12. – P. 2531-2539.

- [167] Barron P.F., Engelhardt L.M., Healy P.C., Kildea J.D., White A.H. Conformational isomerism in mixed-ligand complexes of 2,2'-bipyridine and triphenylphosphine with copper(I) halides // Inorg. Chem. – 1988. – V. 27, N 10. – P. 1829-1834.
- [168] 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, N 7. – P. 2953-2960.
- [169] 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.
- [170] Rosenthal M.R. The myth of the non-coordinating anion // J. Chem. Educ. – 1973. – V. 50, N 5. – P. 331-335.
- [171] Strauss S. The search for larger and more weakly coordinating anions // Chem. Rev. – 1993. – V. 93, N 3. – P. 927-942.
- [172] Krossing I., Raabe I. Noncoordinating Anions—Fact or Fiction? A Survey of Likely Candidates // Angew. Chem. – 2004. – V. 43, N 16. – P. 2066-2090.
- [173] Díaz-Torres R., Alvarez S. Coordinating ability of anions and solvents towards transition metals and lanthanides // Dalton Trans. – 2011. – N 40. – P. 10742-10750.
- [174] Campo J.A., Cano M., Heras J.V., Lagunas M.C., Perles J., Pinilla E., Torres M.R. Copper Complexes with New Pyridylpyrazole Based Ligands // Helv. Chim. Acta. – 2002. – V. 85, N 4. – P. 1079-1095.
- [175] Виноградова К.А., Кривопапов В.П., Николаенкова Е.Б., Наумов Д.Ю., Первухина Н.В., Рахманова М.И., Плюсин В.Ф., Купряков А.С., Шелудякова Л.А., Богуславский Е.Г., Бушуев М.Б. Комплексы Cu(I), Cu(I,II) и Zn(II) с 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами: синтез, строение, свойства. 9-й семинар СО РАН – УрО РАН, «Термодинамика и материаловедение»: Тез. докл. Новосибирск, 2014.
- [176] Виноградова, К.А. Комплексы меди, цинка и кадмия с лигандами – б-замещёнными производными 4-(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина: синтез, строение, люминесценция // «Менделеев-2012» VI всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием: Тез. докл. Санкт-Петербург, 2012. С. 52–54.

- [177] Виноградова К.А., Рахманова М.И., Кривопапов В.П., Николаенкова Е.Б., Наумов Д.Ю., Первухина Н.В., Усков Е.М., Шелудякова Л.А., Бушуев М.Б. Комплексы меди(I) и цинка(II) с производными 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина: синтез, строение, люминесценция // Конкурс-конференция молодых учёных, посвящённая 110-летию со дня рождения академика А. В. Николаева: Тез. докл. Новосибирск, 2012. С. 52-53.
- [178] Виноградова К.А., Кривопапов В.П., Николаенкова Е.Б., Наумов Д.Ю., Первухина Н.В., Рахманова М.И., Богуславский Е.Г., Усков Е.М., Шелудякова Л.А., Бушуев М.Б. Синтез, строение и люминесцентные свойства комплексов меди с лигандами – 6-замещёнными производными 4-(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина // Молодёжная школа-конференция. Неорганическая химия современных материалов, катализаторов и наносистем: Тез. докл. Новосибирск, 2011. С. 19.
- [179] Vinogradova K., Krivopalov V., Nikolaenkova E., Naumov D., Pervukhina N., Plyusnin V., Kupryakov A., Rakhmanova M., Sheludyakova L., Bushuev M. Copper(I) complexes with 4-(1*H*-pyrazol-1-yl)pyrimidines: synthesis, structures and luminescence // International conference “Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects”: Тез. докл. Нижний Новгород, 2013. С P94.
- [180] Phifer C.C., McMillin D.R. The basis of aryl substituent effects on charge-transfer absorption intensities // *Inorg. Chem.* – 1986. – V. 25, N 9. – P. 1329-1333.
- [181] Makal A., Benedict J., Trzop E., Sokolow J., Fournier B., Chen Y., Kalinowski J.A., Graber T., Henning R., Coppens P. Restricted Photochemistry in the Molecular Solid State: Structural Changes on Photoexcitation of Cu(I) Phenanthroline Metal-to-Ligand Charge Transfer (MLCT) Complexes by Time-Resolved Diffraction // *J. Phys. Chem.* – 2012. – V. 116, N 13. – P. 3359-3365.
- [182] Riesgo E.C., Hu Y.-Z., Bouvier F., Thummel R.P., Scaltrito D.V., Meyer G.J. Crowded Cu(I) Complexes Involving Benzo[*h*]quinoline: π -Stacking Effects and Long-Lived Excited States // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40, N 14. – P. 3413-3422.
- [183] Wada A., Zhang Q., Yasuda T., Takasu I., Enomoto S., Adachi C. Efficient luminescence from a copper(I) complex doped in organic light-emitting diodes by suppressing C–H vibrational quenching // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48, N 43. – P. 5340-5342.
- [184] Dunaj-Jurco M., Ondrejovic G., Melnik M. Mixed-valence copper(I)-copper(II) compounds: analysis and classification of crystallographic data // *Coord. Chem. Rev.* – 1988. – V. 83. – P. 1-28.
- [185] Biswas A., Saha R., Ghosh A. Two unusual mixed-valent trinuclear $\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{I}}$

complexes containing copper(I) complexes containing copper(I) tribromide dianion as bridging ligand: Identification of an unprecedented doubly hydrogen-bonded water dimer // CrystEngComm. – 2011. – V. 13, N 17. – P. 5342-5347.

[186] LeCloux D.D., Davydov R., Lippard S.J. Mixed-Valence CuI–CuII and Heterodimetallic CuI–MII Bis(carboxylate-bridged) Complexes: Structural, Electrochemical, and Spectroscopic Investigations // Inorg. Chem. – 1998. – V. 37, N 26. – P. 6814-6826.

[187] Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1972, 187 с.

[188] 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.

Автор выражает благодарность коллегам

Научному руководителю Марку Борисовичу Бушуеву

Виктору Петровичу Кривопалову, Геннадию Георгиевичу Москаленко и Елене Борисовне Николаенковой за синтез органических лигандов

Виктору Фёдоровичу Плюснину, Аркадию Сергеевичу Купрякову и Марианне Ивановне Рахмановой за фотохимические исследования

Наталье Викторовне Первухиной, Дмитрию Юрьевичу Наумову и Наталье Владимировне Куратьевой за проведение РСА и расшифровку структур комплексов и лигандов

Лилии Андреевне Шелудяковой за съёмку и помощь в интерпретации ИК-спектров

Илье Викторовичу Королькову и Алексею Владимировичу Алексееву за рентгенофазный анализ порошков комплексов и лигандов и помощь в интерпретации результатов

Анне Петровне Зубаревой и Ольге Сергеевне Коцеевой за проведение элементного анализа

Станиславу Васильевичу Ларионову за внимание к работе и участие в обсуждении полученных результатов

Евгению Георгиевичу Богуславскому за запись, обработку и интерпретацию спектров ЭПР

Василию Арнольдовичу Далецкому за измерения магнитных моментов комплексов меди(II) и меди(I,II)

Игорю Константиновичу Игуменову за ценные замечания к тексту диссертации