

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
КРЫМСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени В.И. ВЕРНАДСКОГО**

На правах рукописи

Гусев Алексей Николаевич

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ФУНКЦИАЛИЗИРОВАННЫХ
ПИРИДИЛТРИАЗОЛОВ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА**

Специальность 02.00.01 - неорганическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени

доктора химических наук

Научный консультант -
доктор химических наук,
профессор В.Ф. Шульгин

Симферополь, 2015

Содержание

| | |
|---|-----|
| Перечень условных сокращений | 5 |
| Введение | 6 |
| Глава 1 Литературный обзор | 13 |
| 1.1 Способы координации 1,2,4-триазола и его функционализированных производных | 13 |
| 1.2 Полиядерные координационные соединения на основе 1,2,4-триазолов | 23 |
| 1.3 Использование производных 1,2,4-триазола для создания фото- и электролюминофоров | 34 |
| 1.4 Заключение и обоснование выбора объектов исследования | 46 |
| Глава 2 Синтез и идентификация лигандов, координационных соединений и материалов на их основе | 50 |
| 2.1 Исходные соединения и материалы | 50 |
| 2.2 Методы исследования синтезированных соединений | 51 |
| 2.3 Синтез лигандов | 53 |
| 2.4 Синтез координационных соединений | 56 |
| Глава 3 Координационные соединения d-металлов и 5-(R-фенил)-2-пиридил-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизинов | 67 |
| 3.1 Строение и фотофизические свойства 5-(R-фенил)-2-пиридил-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизинов | 67 |
| 3.2 Синтез и строение координационных соединений d ¹⁰ -металлов с функционализированными триазолами | 76 |
| 3.3 Фотофизические свойства координационных соединений Zn, Cd и Ag(I) с функционализированными триазолами | 96 |
| 3.4 Исследование электролюминесцентных свойств тонких пленок K1 | 105 |
| 3.5 Исследование противогрибковой активности 5-(2'-гидрокси-фенил)-2-(2'-пиридил)-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизинов и координационных соединений цинка на их основе | 110 |

| | | |
|----------|---|-----|
| 3.6 | Краткие выводы к главе 3 | 112 |
| Глава 4. | Координационные соединения лантанидов и пиридин-2-илтриазолов | 115 |
| 4.1 | Синтез, строение и свойства функционализированных пиридилтриазолов | 116 |
| 4.2 | Синтез и строение аддуктов трисдикетонатов лантанидов с пиридилтриазолами | 117 |
| 4.3 | Фотофизические свойства аддуктов трисдикетонатов лантанидов с пиридилтриазолами | 127 |
| 4.4 | Электролюминесцентные свойства аддукта трисдибензоилметаната европия(III) и 3-(пиридин-2-ил)-5-фенил-1,2,4-триазола | 142 |
| 4.5 | Краткие выводы к главе 4 | 143 |
| Глава 5 | Координационные соединения биспиколиламидразонов дикарбоновых кислот | 144 |
| 5.1 | Синтез и строение комплексов меди(II) с биспиколиламидразонами | 146 |
| 5.2 | Исследование обменных взаимодействий между парамагнитными центрами в биядерных комплексах меди(II) | 151 |
| 5.3 | Синтез, строение и исследование магнитных свойств комплексов железа(II) с биспиколиламидразонами | 155 |
| 5.4 | Координационные соединения Dy(III) и Nd(III) с биспиколиламидразонами, содержащими алифатический спейсер | 159 |
| 5.5 | Строение и свойства комплексов Dy(III), Tb(III) и Gd(III) с бисоксалилпиколиламидразоном | 165 |
| 5.6 | Краткие выводы к главе 5 | 170 |
| Глава 6 | Координационные соединения 3d-металлов с бис(пиридин-триазилил)алканами | 172 |
| 6.1 | Синтез и строение бис(пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)алканов | 173 |
| 6.2 | Строение координационных соединений меди(II) и кобальта(II) с молекулярной формой спейсированных пиридилтриазолов | 178 |
| 6.3. | Магнитные свойства координационных соединений меди(II) с молекулярной формой спейсированных триазолов | 183 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 6.4 | Биологическая активность координационных соединений меди(II) с молекулярной формой спейсерированных триазолов | 186 |
| 6.5 | Синтез и строение координационных соединений меди(II) с анионной формой спейсерированных триазолов | 188 |
| 6.6 | Магнитные свойства координационных соединений меди(II) с анионной формой спейсерированных триазолов | 194 |
| 6.7 | Синтез и строение координационных соединений меди(II), никеля(II), кобальта(II) и железа(II) на основе спейсерированных триазолов и оксалат-аниона | 201 |
| 6.8 | Магнитные свойства координационных соединений меди(II), никеля(II), кобальта(II) и железа(II) на основе спейсерированных триазолов и оксалат-аниона | 205 |
| 6.9 | Координационные соединения меди(II) с 1,3-(бис(5-(2-пиримидин)-1,2,4-триазол-3-ил)пропана | 211 |
| 6.10 | Краткие выводы к главе 6 | 219 |
| Глава 7 | Координационные соединения лантанидов и спейсерированных пиридилтриазолов | 221 |
| 7.1 | Синтез и исследование молекулярных гетеролигандных комплексов лантанидов, биспиридинтриазолилалканов и β -дикетонов | 223 |
| 7.1.1 | Синтез, ИК и ТГ характеристика комплексов лантанидов, биспиридинтриазолилалканов и β -дикетонов | 223 |
| 7.1.2 | Исследование строения молекулярных комплексов лантанидов, биспиридинтриазолилалканов и β -дикетонов | 228 |
| 7.1.3 | Фотофизические свойства биспиридинтриазолилалканов | 228 |
| 7.1.4 | Фотофизические свойства молекулярных комплексов лантанидов, биспиридинтриазолилалканов и β -дикетонов | 234 |
| 7.1.5 | Факторы, определяющие интенсивность фотолюминесценции молекулярных комплексов европия с биспиридинтриазолилалканами и β -дикетонами | 237 |
| 7.1.6 | Электролюминесцентные свойства молекулярных комплексов лантанидов, биспиридинтриазолилалканов и β -дикетонов | 250 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 7.2 | Синтез и исследование катионных гетеролигандных комплексов лантанидов, биспиридинтриазолилалканов и ацетилацетона | 254 |
| 7.2.1 | Синтез, ИК и ТГ характеристика комплексов лантанидов, биспиридинтриазолилалканов и ацетилацетона | 254 |
| 7.2.2 | Рентгеноструктурное исследование катионных комплексов лантанидов, биспиридинтриазолилалканов и ацетилацетона | 256 |
| 7.2.3 | Фотофизические свойства катионных комплексов лантанидов, биспиридинтриазолилалканов и ацетилацетона | 258 |
| 7.3 | Синтез и исследование молекулярных гомолигандных комплексов лантанидов и биспиридинтриазолилметана | 263 |
| 7.3.1 | Синтез, ИК и ТГ характеристика молекулярных гомолигандных комплексов лантанидов и биспиридинтриазолилметана | 263 |
| 7.3.2 | Молекулярное строение молекулярных гомолигандных комплексов лантанидов и биспиридинтриазолилметана | 264 |
| 7.3.3 | Фотофизические свойства молекулярных гомолигандных комплексов лантанидов и биспиридинтриазолилметана | 266 |
| 7.4 | Краткие выводы к главе 7 | 272 |
| | Выводы | 275 |
| | Список литературы | 278 |
| | Приложение 1 | 313 |
| | Приложение 2 | 332 |

Перечень условных сокращений

| | |
|---------------------|--|
| АО | атомная орбиталь |
| ВЗМО | высшая занятая молекулярная орбиталь |
| КТ | критическая точка |
| МИК | минимальная ингибирующая концентрация |
| НВМО | низшая вакантная молекулярная орбиталь |
| ОЭЛУ | электролюминесцентное устройство |
| РСтА, РСА | рентгеноструктурный анализ |
| РФА | рентгенофазовый анализ |
| СТ | спейсерированный триазол |
| СП | спиновой переход |
| СЧП | сверхчувствительный переход |
| ТГА | термогравиметрический анализ |
| ТГФ | тетрагидрофуран |
| УФ | ультрафиолетовый |
| ЭПР | электронный парамагнитный резонанс |
| ЯМР | ядерный магнитный резонанс |
| Насас | ацетилацетон |
| НВАА | бензоилацетон |
| НВТМ | бензоилтетрафторэтанойлметан |
| НDbm | дибензоилметан |
| ННФА | гексафторацетилацетон |
| НТЕА | 3,3,2,2-тетрафторэтанойлацетон |
| НТФА | трифторацетилацетон |
| НТТА | теноилтрифторметилацетон |
| <i>D</i> | параметр расщепления в нулевом поле |
| EtOH | этанол |
| ITO | индий-олово оксид |
| L, H _n L | лиганд |
| MeOH | метанол |
| MeCN | ацетонитрил |
| -2 <i>J</i> | параметр обменного взаимодействия |
| Solv | растворитель |
| PVC | поливинилкарбазол |
| OLED | Organic Light Emitted Diode |
| Ox | оксалат-анион |
| Q | квантовый выход |
| μ _B | магнетон Бора |
| μ _{eff} | эффективный магнитный момент |
| χ _M | молярная магнитная восприимчивость |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы В последние годы повышенный интерес исследователей вызывают исследования в области конструирования координационных соединений с заданными свойствами и поиск корреляций между их строением и свойствами. Решение подобных задач выдвигает на первый план проблемы молекулярного дизайна лигандов, которые в значительной мере определяют не только строение целевых координационных соединений, но и их свойства. Помимо достижения конкретных физико-химических характеристик, все большее внимание при исследовании координационных соединений уделяется возможности их реального применения в материаловедении, что накладывает ряд дополнительных требований к конечным продуктам: простота получения, низкая себестоимость, надежность и долговечность при эксплуатации [1-8].

Одним из перспективных объектов для создания соединений с заданными свойствами являются пиридилтриазолы и их производные. Особенности строения комплексов d- и f-металлов с данными лигандами определяются различными факторами, в первую очередь, природой металла и типом заместителей в лиганде. Функциализация пиридилтриазолов, обеспечивающая реализацию заданного строения и свойств комплекса, существенно расширяет донорные возможности таких лигандов и часто приводит к комплексам с нетривиальной топологией и свойствами. Среди координационных соединений пиридилтриазолов следует отметить комплексы, проявляющие молекулярный магнетизм, системы со спиновыми переходами и эффективные фото-, электро- и триболоминесцентные соединения. Особый интерес вызывает перспектива использования координационных соединений пиридилтриазолов для создания эффективных электролюминесцентных ячеек. Так, в 2008 году М. Ichikawa обнаружил, что пиридилтриазолы проявляют отличные электрон-транспортные свойства и являются перспективным материалом для создания OLED устройств [9]. Тем не менее, примеры использования координационных соединений функционализированных триазолов в качестве эмиттеров в литературе не описаны.

Перспективным направлением развития химии функционализированных 1,2,4-триазолов является целенаправленный синтез полиядерных координационных со-

единений. Полиядерные комплексы триазола в зависимости от состава и строения могут проявлять уникальные магнитные, оптические и сорбционные свойства [10-15]. Разработка простых и эффективных методов сборки полиядерных комплексов за счет подбора заместителей в азольном гетероцикле является одним из актуальных направлений современной координационной химии.

Цель и задачи работы. Цель работы заключается в изучении особенностей комплексообразования функционализированных пиридилтриазолов, фотофизических и магнитных свойств их координационных соединений, а также установлении факторов, определяющих их строение, оптические и магнитные характеристики.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Синтезировать функционализированные пиридилтриазолы и исследовать их физико-химические свойства.
- Разработать и реализовать на практике рациональные пути синтеза координационных соединений с лигандами данного типа.
- Исследовать оптические и магнитные свойства полученных комплексов, и изучить корреляции «структура – свойства».
- Получить новые оптические материалы на основе функционализированных пиридилтриазолов и исследовать их характеристики.

Научная новизна полученных результатов. Впервые синтезированы и исследованы 133 новых комплекса функционализированных пиридилтриазолов с широким спектром оптических и магнитных свойств.

Продемонстрирована возможность использования координационных соединений с пиридилтриазолами в качестве бифункционального материала выступающего в роли эмиттера и электрон-транспортного компонента в электролюминесцентных устройствах.

Разработаны методики синтеза 25 новых лигандов на основе пиридилтриазолов и их синтетических предшественников. Исследованы физико-химические свойства и координационная химия моно- и полинуклеирующих лигандов на основе пиридилтриазолов, функционализированных введением дополнительных координирующих центров. Методом рентгеноструктурного анализа исследована молекуляр-

ная структура 52 новых соединений, среди которых 6 органических производных и 46 координационных соединений.

Синтезированы и изучены новые координационные соединения Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I), Ni(II), Co(II), Fe(II) на основе спейсерированных и азометиновых производных пиридилтриазолов и их прекурсоров. Впервые исследованы биядерные координационные соединения меди(II) с пиридилтриазолами, содержащими неплоский металлоцикл $\text{Cu}(\text{N}-\text{N})_2\text{Cu}$, что позволило расширить число факторов, определяющих интенсивность обменных взаимодействий через триазольный мостик. Впервые проведено целенаправленное исследование фотофизических свойств координационных соединений d^{10} -металлов и пиридилтриазолов. Установлены факторы, определяющие фотофизические характеристики координационных соединений.

Осуществлен синтез новых комплексов La(III), Dy(III), Nd(III), Sm(III), Tb(III), Eu(III), Gd(III) Er(III), Yb(III) с функционализированными пиридилтриазолами в качестве основных или дополнительных лигандов. Определены состав и строение полученных координационных соединений, изучены их термические и люминесцентные свойства. Показана эффективность пиридилтриазолов для сенсбилизации ионной люминесценции лантанидов. Впервые проанализировано влияние симметрии гетероциклического лиганда на интенсивность фотолюминесценции комплексов 4f-металлов на их основе. Установлено, что асимметричность пиридилтриазольного хелатирующего фрагмента способствует снятию запрета на $f-f$ электронные переходы в ионах лантанидов и усилению интенсивности фотолюминесценции. Впервые проанализирована роль соотношения триплетных уровней основного и дополнительного лигандов на эффективность переноса энергии возбуждения и значение квантового выхода люминесценции.

Практическое значение полученных результатов Полученные результаты позволяют осуществлять целенаправленное получение высокоэффективных фото- и электролюминесцентных координационных соединений, обладающих интенсивной люминесценцией в видимой и инфракрасной областях спектра. Найденные корреляции «структура-свойство» открывают перспективы для научно обоснованных методов получения новых оптических и магнитных материалов.

Предложен новый подход к дизайну дискретных полиядерных комплексов, заключающийся в спейсировании пиридилтриазолов алкильными мостиками разной длины. Разработан эффективный метод синтеза 2-(2'-пиридил)-1,4-дигидро-5Н-1,3,4-бензотриазепин-5-онов, основанный на раскрытии триазольного цикла в реакциях солей серебра и цинка с 5-фенил-2-(2'-пиридил)-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизином.

Предложен новый тип рН-сенсоров, основанных на гомолигандных комплексах Tb(III), Eu(III) и 1,1-(5-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)метана, и сенсоров на ионы цинка на основе 5-фенил-2-(пиридил)-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизинов.

По результатам первичного биологического скрининга выявлены вещества, проявляющие противогрибковую активность: 5-(2-гидроксифенил)-2-(2'-пиридил)-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизины и координационные соединения цинка на их основе, а также координационные соединения меди(II) со спейсированными пиридилтриазолами. Установлен синергизм противогрибкового действия данных соединений и детергента мирамистина при субфунгицидных концентрациях последнего.

На защиту выносятся следующие положения:

- использование функционализации пиридилтриазолов как эффективного метода управления строением и физико-химическими свойствами координационных соединений 3d- и 4f-металлов;
- результаты рентгеноструктурного исследования монокристаллов полученных соединений;
- возможность использования координационных соединений пиридилтриазолов в качестве бифункциональных компонентов электролюминесцентных ячеек, объединяющих свойства эмиттера и электрон-транспортного материала;
- результаты изучения люминесцентных свойств функционализированных пиридилтриазолов и координационных соединений на их основе;
- результаты исследования магнитных свойств координационных соединений на основе спейсированных пиридилтриазолов и их прекурсоров.

Личный вклад соискателя заключается в определении общей тематики исследования, постановке цели и задач, а также путей их решения. Автором сформу-

лирована идея об использовании пиридилтриазолов для создания люминесцентных координационных соединений, проявляющих электрон-транспортную функцию. Диссертантом самостоятельно разработаны и реализованы методы синтеза большинства лигандов и координационных соединений, описанных в данной работе, проведено всестороннее изучение их строения и физико-химических свойств.

Экспериментальные материалы разделов, посвященных исследованию координационных соединений спейсерированных пиридилтриазолов получены совместно с аспирантами А. Бейджиевым и Г.А. Нищименко. Координационные соединения спейсерированных амидразонов были синтезированы и исследованы при участии аспиранта Е.А. Замниус. Соискателем сделаны основные обобщения и построены корреляции «структура-свойство», необходимые для прогнозирования магнитных и оптических свойств координационных соединений. Основная часть синтетической работы выполнена в лабораториях кафедры общей и физической химии Таврического национального университета имени В. И. Вернадского (с 2015 года Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского) и Института прикладной и синтетической химии Венского технического университета. Планирование основных этапов работы было бы не возможным без всесторонней поддержки научного консультанта д.х.н. проф. В.Ф. Шульгина, а также проф. Вольфганга Линерта.

Данные рентгеноструктурного анализа, описанные в работе получены совместно с сотрудниками лабораторий Института общей и неорганической химии РАН (к.х.н. Г.Г. Александровым и д.х.н. М.А. Кискиным под общим руководством академика РАН, д.х.н., проф. И.Л. Еременко), Института органической химии НАНУ (к.х.н. Э.Б. Русановым), Палацкого университета (д-р. И. Немец) и Гукаинского университета (проф. М. Хасегава). Измерение магнитной восприимчивости выполнены в лабораториях Института общей и неорганической химии РАН (Н.Н. Ефимов под руководством д.х.н. проф. В.В. Минина и академика РАН, д.х.н., проф. В.М. Новоторцева), Палацкого университета (д-р. И. Немец) и Гукаинского университета (проф. М. Хасегава). Исследование люминесценции твердых образцов, растворов и тонких пленок выполнено совместно с группами проф. С.Б. Мешковой (Физико-химический институт имени А.В. Богатского) и проф. М. Хасегава (Гукаинский университет). Квантово-химические расчеты выполнены д.х.н. проф. Б.Ф.

Миняевым (Черкасский Национальный Университет им. Б. Хмельницкого) и Радованом Хершелем (Палацкий университет). Исследование антифунгальной активности выполнено совместно с группой д.м.н. проф. Ю.Л. Криворутченко (Крымский государственный медицинский университет им. С. И. Георгиевского).

Апробация результатов диссертации. Основные результаты исследований были представлены и обсуждены на XVII (Львов, 2008 г.), XVIII (Харьков, 2011 г.) Украинских конференциях по неорганической химии, XXIV (Санкт-Петербург, 2009 г.) и XXVI (Казань, 2014 г.) Международных Чугаевских конференциях по координационной химии. International Conference "Functional Materials" (Partenit, 2009 и 2013 г.), Международной конференции "Органические и неорганические материалы для молекулярной электроники и нанофотоники" (Черкассы, 2010 г.), International Conference "Applied Physicoinorganic chemistry" (Sevastopol, 2011, 2013), XV Конференции молодых ученых и студентов-химиков южного региона Украины с международным участием (Одесса, 2013 г.), IV International conference on superconductivity and magnetism (Antalya, 2014), XI Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2014 г.).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 34 научных статьях, в 2 патентах Украины на полезную модель и тезисах 11 докладов на Всероссийских и Международных научных конференциях.

Глава 1. Координационные соединения производных 1,2,4-триазола (Литературный обзор)

1.1 Способы координации 1,2,4-триазола и его функционализированных производных

Несмотря на то, что пятичленные циклы с тремя атомами азота известны более века [16], координационная химия 1,2,4-триазола активно исследуется только с середины 70-ых годов двадцатого столетия. Основной причиной этого является отсутствие областей практического применения комплексов данного типа. Так, в одном из первых обзоров, посвященных органической химии 1,2,4-триазола, имеются лишь указания на использование координационных соединений серебра(I) в фотографии, хотя на тот период было уже известно большое число соединений с данным лигандом [17]. Значительно затрудняло исследование и отсутствие объективных данных о строении комплексов на основе 1,2,4-триазола. Лишь с восьмидесятых годов наблюдается активное накопление данных рентгеноструктурного анализа для таких соединений. Пионерами в этой области являлись группы под руководством проф. С. Брукер (Австралия), проф. Я. Хасхут (Нидерланды), О. Канн (Франция), П. Гомес (Испания) и Л. Лавреновой (Россия). Активное изучение координационных соединений триазола было определено открытием нескольких уникальных свойств, среди которых наиболее важными являются:

- спиновые переходы комплексов железа(II);
- фотофизические свойства комплексов рутения(II);
- электролюминесценция комплексов иридия(III) и осмия(II);
- магнитные свойства координационных полимеров парамагнитных 3d-металлов.

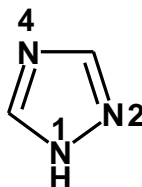
Каждое из указанных свойств определяется особенностью природы и строения как центральных атомов, так и лигандов, а также спецификой их взаимодействия.

1,2,4-Триазолы являются удобной матрицей для сборки координационных соединений различной ядерности и топологии. Связано это со следующими особенностями: широкие возможности химической модификации, особенность строе-

ния (расположение трех донорных атомов азота позволяют осуществлять контролируемый переход от мономерных комплексов к 3D-молекулярным ансамблям), амфотерная природа лиганда, позволяющая варьировать способ координации в зависимости от рН, и, наконец, наличие π -сопряженной системы, что способствует реализации невалентных взаимодействий и определяет особенности супрамолекулярной организации. Отличительной чертой первых координационных соединений триазола (Htrz) является низкая растворимость [11], связанная с полимерной архитектурой большинства комплексов на его основе.

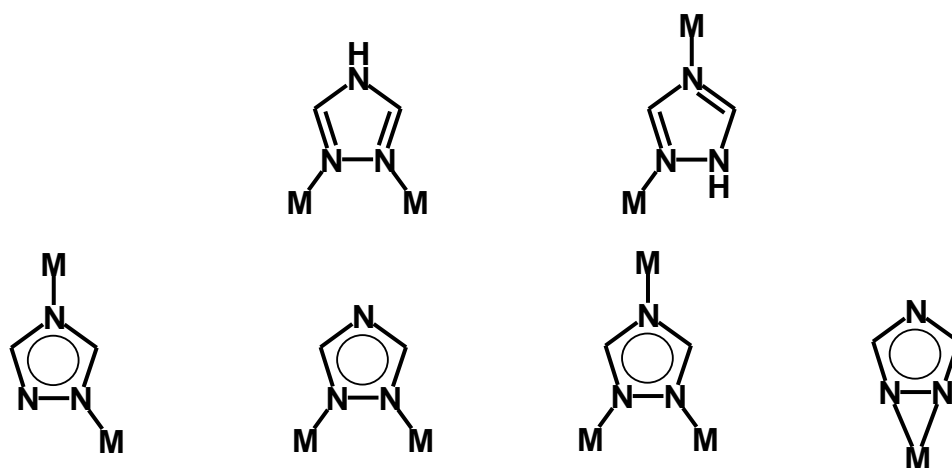
Наиболее распространенным методом получения координационных соединений 1,2,4-триазола в кристаллическом виде является сольвотермальный метод [1]. В этом случае синтез обычно проводят при температуре 120-250 °С в автоклаве. В качестве исходных могут быть использованы как сам 1,2,4-триазол так и его прекурсоры: амидразоны или нитрилы [17-24]. Помимо этого данный метод позволяет в широких пределах варьировать состав координационных соединений за счет изменения природы реагентов и их соотношения. За счет того, что синтез и кристаллизация происходят в неравновесных условиях, гидротермальный метод позволяет выделить фазы, неустойчивые в обычных условиях. Несмотря на очевидные преимущества, гидротермальный метод имеет существенные недостатки, ограничивающие его использование. Во-первых, состав и строение продуктов реакции трудно поддаются контролю. Во-вторых, качество кристаллов (малый размер, большое количество разупорядоченных молекул растворителя и большое количество сростков и двойников), полученных этим методом зачастую не достаточно для рентгеноструктурного анализа. Тем не менее, большинство данных о способах координации триазольного кольца получены при РСтА кристаллов, выращенных в гидротермальных условиях [1].

Монодентатный способ координации 1,2,4-триазола в комплексах с 3d-металлами является довольно редким. Поскольку Htrz содержит три неэквивалентных атома азота (два пиридинового и один пирольного типа), варьирование условий реакций во многом определяет способ координации.

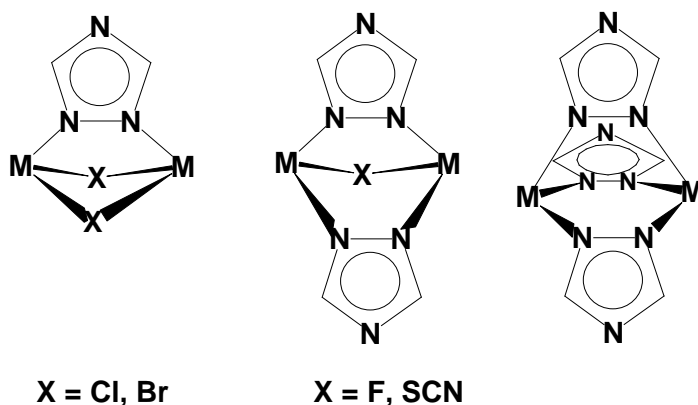


Все описанные в литературе случаи монодентаной координации были реализованы путем проведения реакции в кислой среде. Молекула триазола в таких соединениях координирована через аминный (N4) атом азота, при этом N1 атом оставался в протонированной форме [25-27]. Координация через N1 атом возможна только при наличии заместителя в четвертом положении кольца [28,29].

Более распространенным являются би- и тридентатные способы координации, представленные на схеме для 1,2,4-триазола и 1,2,4-триазолат-аниона соответственно.



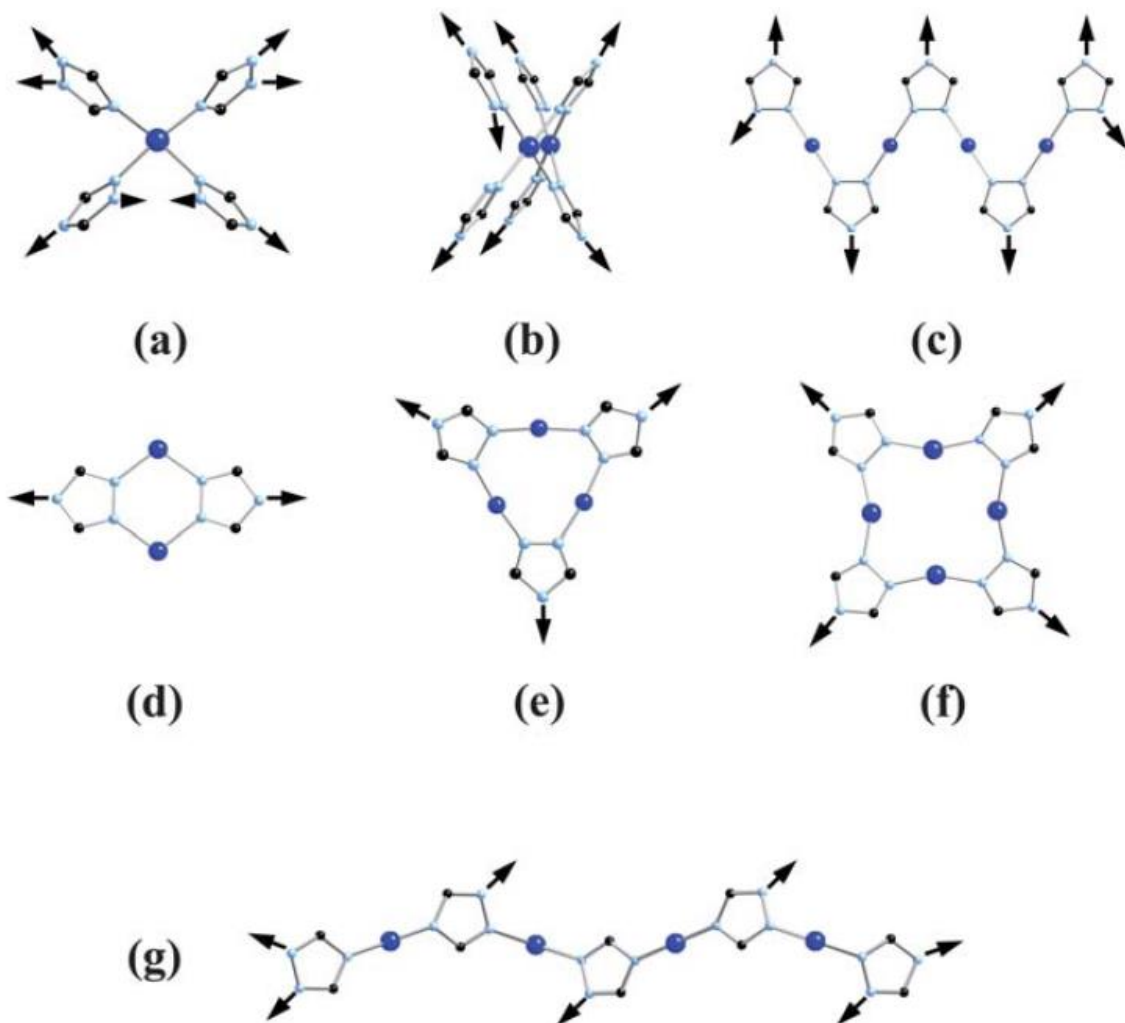
Мостиковый μ_{N1N2} способ координации является наиболее распространенным для большинства переходных металлов. В случае N4-производных триазола данный способ координации является единственно возможным. Расстояние между атомами металлов при μ_{N1N2} координации варьирует в зависимости от числа мостиковых триазольных колец, наличия и природы дополнительных мостиковых групп и размера центрального атома и обычно лежит в диапазоне 3,4-4,2 Å. Первым описанным комплексом с таким способом координации был $\text{Cu}(\text{Htrz})\text{Cl}_2$, имеющий строение бесконечной цепи, в которой атомы меди помимо триазольного кольца соединены двумя мостиковыми хлорид анионами. Однако дальнейшие исследования показали, что более распространенным является случай с двумя и тремя мостиковыми триазольными группами [29-35].



Значение валентного угла N-M-N металлоцикла $M(N-N)_3M$ для большинства трис($\mu_{N_1N_2}$ -триазольных) комплексов близко к 90° , а для M-N-N - к 125° . Последнее значение практически совпадает с углом, которые образуют неподеленные электронные пары соседних атомов азота молекулы Htrz, что обуславливает отсутствие напряжений при комплексообразовании. Напротив, комплексы, в которых пары атомов связаны двойным триазольным мостиком, имеют значение угла M-N-N, близкое к 135° , отличающееся от идеального, что требует дополнительных факторов стабилизации [29-35].

Второй мостиковый способ координации $\mu_{N_2N_4}$ значительно менее распространен и приводит к полимерным структурам слоистого типа с расстоянием металл-металл около $6,5 \text{ \AA}$. Комплексы с таким способом координации представлены исключительно тиоцианатными производными. Каждый атом металла координирован в экваториальном положении четырьмя атомами азота четырех молекул Htrz с образованием двухмерной сетки [36-38].

В последнее время все больший интерес вызывает дизайн трехмерных ансамблей на основе 1,2,4-триазолат-аниона, выполняющего $\mu_{N_1N_2N_4}$ мостиковую функцию [39-41]. Первым соединением с таким способом координации был комплекс $Zn(trz)Cl$, в котором центральный атом связан тремя разными триазолат-анионами и одним хлорид-ионом [39]. Большинство координационных соединений триазолат-аниона имеет полимерное 1D и 2D строение. Введение некоординирующих заместителей в 3 и 5 положения кольца, а также варьирование противоиона позволяет осуществлять целенаправленный синтез комплексов с разной топологией вплоть до трехмерной структуры. На схеме показаны различные кристаллические упаковки для координационных соединений с $\mu_{N_1N_2N_4}$ тридентаным способом координации триазольного кольца.

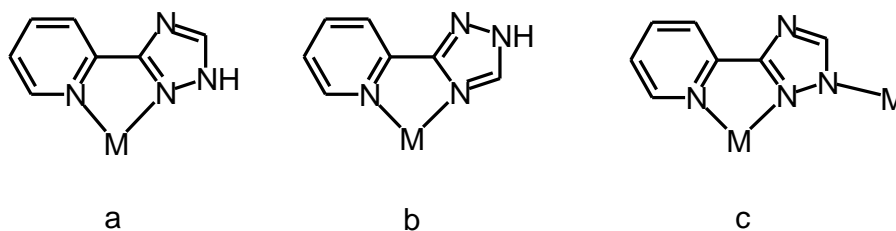


Подобные полимеры были получены для меди(I/II), цинка, железа(II), марганца(II), меди(II), серебра(I) и кадмия [24, 42-51].

Сольвотермальный метод позволяет получать полимерные комплексы не только для d-металлов, но и для лантанидов. Известно, что 4f-металлы обладают большей склонностью к координации через атомы кислорода. Тем удивительнее оказалась структура комплексов иттербия(III) и европия(II/III), полученных взаимодействием соответствующих металлов с 1,2,4-триазолом в сольвотермальных условиях. Центральные атомы в данных соединениях находятся в окружении восьми атомов азота, что является первым доказанным случаем полноазотного окружения ионов лантанидов [52].

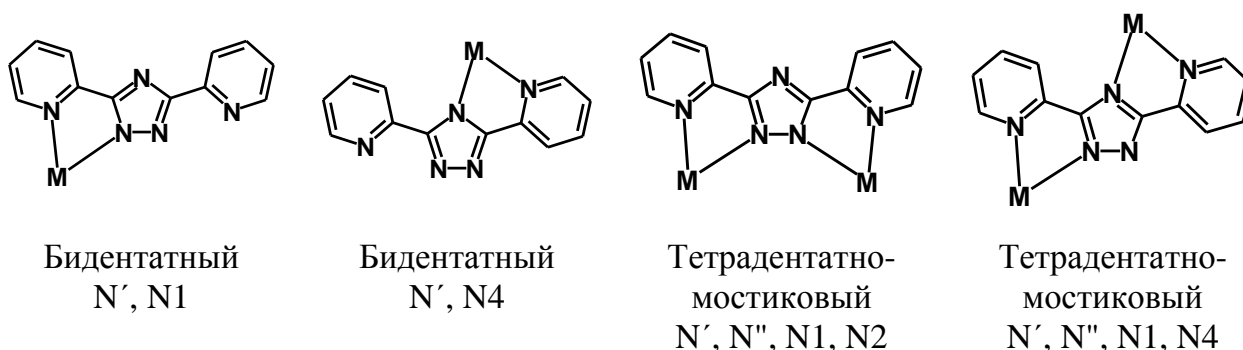
Несмотря на разнообразие способов координации и архитектурных ансамблей, координационные соединения 1,2,4-триазола долгое время представляли скорее фундаментальный нежели практический интерес. Основной причиной этого было использование трудоемких и плохо контролируемых сольвотермальных

условий для синтеза кристаллических образцов. Низкая растворимость и летучесть комплексов 1,2,4-триазола снижает также их ценность для материаловедения. Общей стратегией решения проблемы низкой растворимости является функционализация 1,2,4-триазола за счет введения заместителей, способствующих образованию металлохелатов. Хелатообразование препятствует образованию полимерных ансамблей, что увеличивает растворимость комплексов. Наиболее востребованными являются производные 1,2,4-триазола, содержащие в 3 и/или 5 положениях 2-пиридилные заместители, соответственно 3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол (Hptz) и 3,5-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол (Hbptz). Комплексы с данным типом лигандов хорошо изучены и рассмотрены в нескольких обзорах [11,13,14]. Для Hptz наиболее распространенными являются бидентатный (а, б) и тридентатно-мостиковый (с) способы координации, представленные ниже.



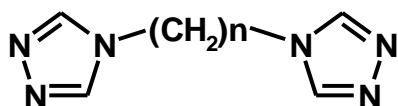
Реализация последнего способа координации достигается за счет депротонирования триазольного кольца и приводит преимущественно к образованию димерных комплексов с плоским шестичленным металлоциклом $M(N-N)_2M$.

Переход к 3,5-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазолу (Hbptz) увеличивает число способов координации.

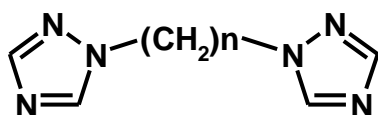


В большинстве случаев Hbptz координирован в депротонированной форме. Способ координации определяется соотношением реагентов, природой металла, наличием в реакционной системе дополнительных лигандов. Несмотря на большое число донорных центров в молекуле Hbptz, максимальная ядерность комплексов на

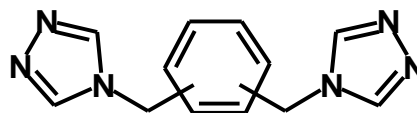
ее основе равна четырем. Все четырехядерные комплексы получены в гидротермальных условиях и содержат металл в степени окисления +1 или +1/+2 [53]. Упоминаний о четырехядерных соединениях меди(II) на основе дипиридилтриазола в литературе найдено не было. Очевидно, что для получения комплексов с большей ядерностью пиридинтриазол необходимо функционализировать дополнительными донорными группами. Однако исследование строения и свойств функционализированных пиридилтриазолов носит несистематический характер. Попытка обобщить данные о координационной химии функционализированных триазолов была предпринята в обзоре П. Геймеза [10]. Среди путей модификации триазольных лигандов, представленных в обзоре, обращают на себя внимание два подхода: введение в молекулу триазола заместителей, содержащих одновременно N и O-донорные центры, а также переход от моно- к спейсерированным бистриазолам. Использование лигандов первой группы позволяет получать координационные соединения с большой ядерностью, однако требует использования сольвотермальных методов. Второй подход к функционализации за счет спейсерирования гетероциклических фрагментов является относительно новым в координационной химии, но уже показал свою эффективность при получении полиядерных кластеров. Суть спейсерирования сводится к связыванию двух донорных узлов протяженной цепочной атомов (спейсером), не участвующей в координации. Варьирование типа спейсера (алифатический или ароматический) и его длины, позволяет в широких пределах менять топологию координационных соединений. Примеры спейсерированных триазолов, описанных в литературе, представлены ниже.



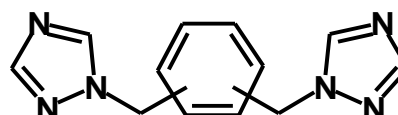
n-(4-bt) $n = 1, 2$.



n-(1-bt) $n = 1-4, 6$



Ph^{o,m,p}-(4-bt)



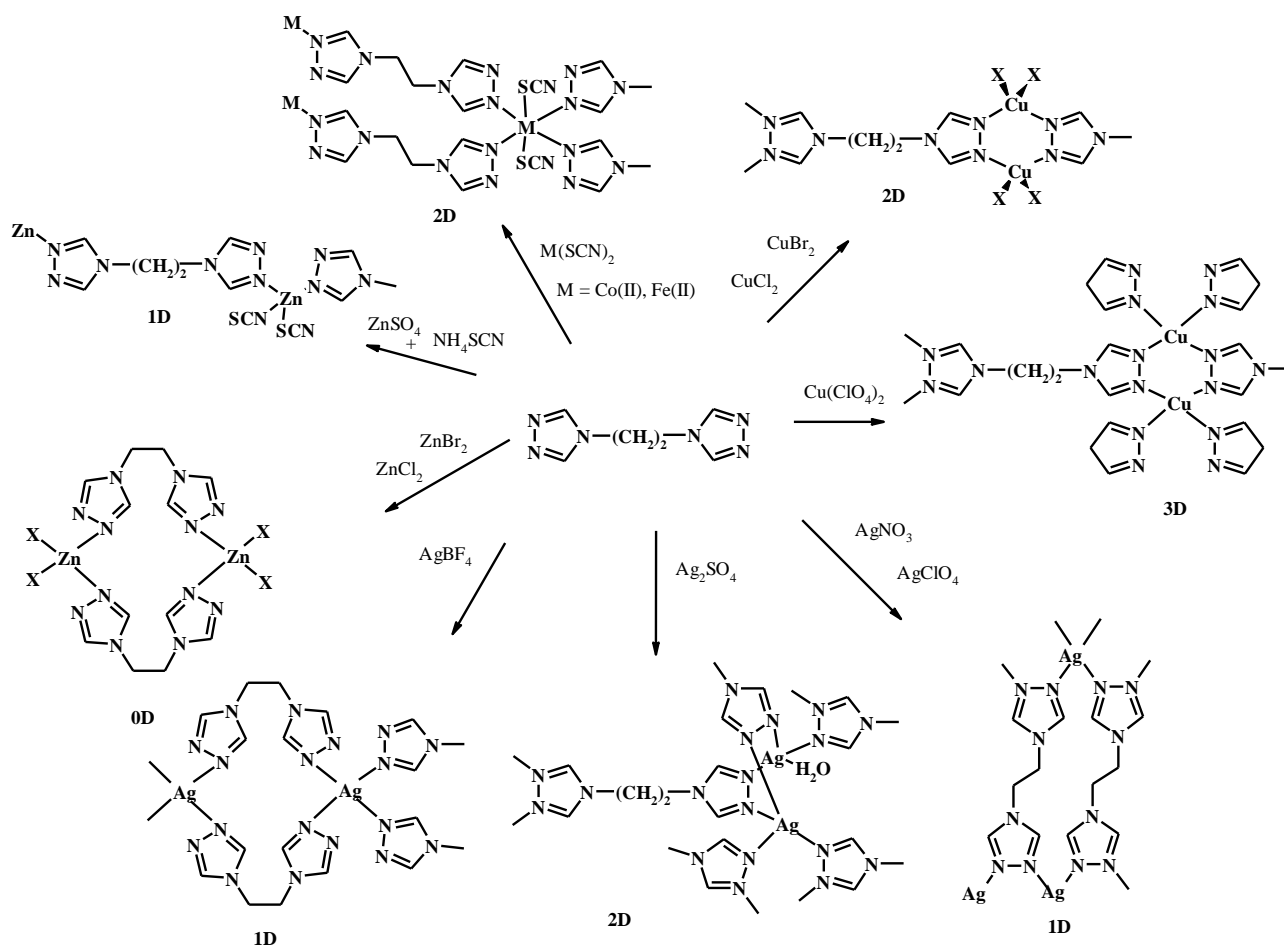
Ph^{o,m,p}-(1-bt)

Первая группа лигандов содержит два триазольных цикла, соединенных через N4 атом азота гибкой цепочкой. Конформационная подвижность спейсера приводит к непредсказуемым продуктам реакции: от биядерных комплексов до трехмерных ансамблей [54-60]. Кроме природы и длины спейсера на топологию координационных соединений оказывают следующие факторы:

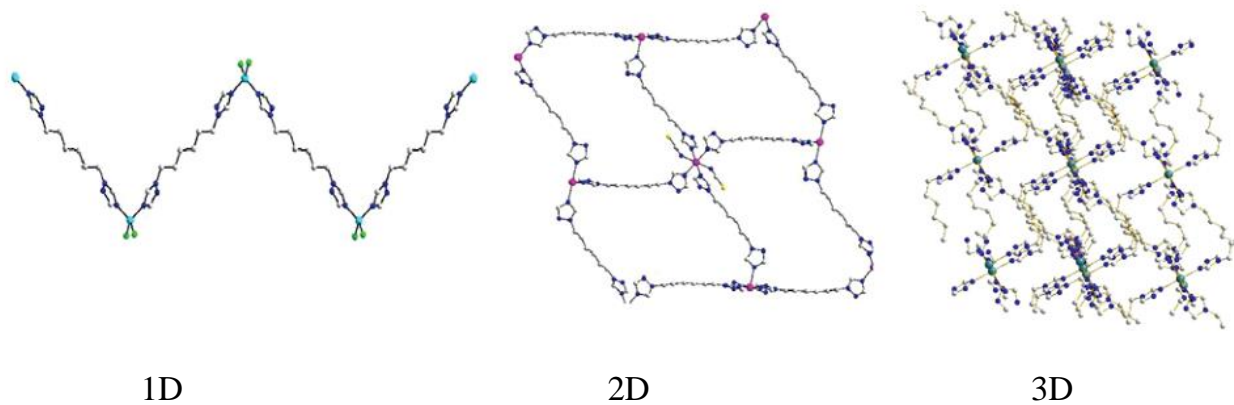
Природа металла-комплексообразователя, определяющая геометрию координационного полиэдра: для Ag(I), Zn и Cu(II) – тетраэдрическая, для Cd, Co(II), Fe(II) и Ni(II) – октаэдрическая.

Условия проведения реакции. При использовании сольвотермальных методов получают преимущественно трехмерные структуры, при встречной диффузии реагентов получают в основном 1D архитектуры.

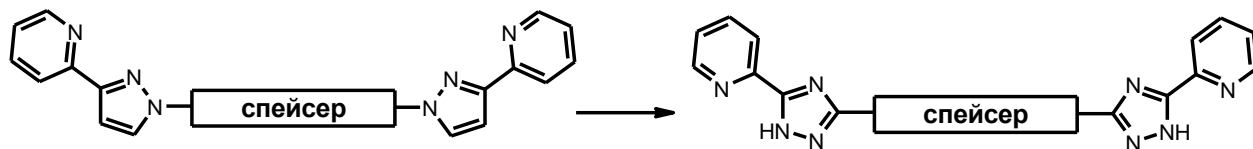
Природа противоиона. В данном случае анионы могут быть разделены на два типа. Первый – ионы с низкой склонностью к координации центральным атомом (перхлорат, нитрат, тетрафтороборат). Как правило, они не оказывают существенного влияния на общую структуру, но влияют на супрамолекулярную организацию и определяют устойчивость кристаллической решетки за счет вовлечения в систему водородных связей. Второй тип – галогенид, цианид, тиоцианат, азид-анионы. Данные анионы могут как просто дополнять координационную сферу до максимального координационного числа, так и выступать в роли мостиковых групп. На приведенной ниже схеме в качестве примера показано многообразие способов координации для 1,2-бис(1,2,4-триазол-4-ил)этана. Очевидно, что бис(1,2,4-триазол-1-ил)алканы не способны к реализации мостиковой μN1N2 функции, при этом μN2N4 мостиковая функция спейсированных триазолов не была обнаружена. Лиганды данного типа являются дитопными и наиболее распространенной является двухмерная слоистая структура, в которой центральный атом координирован четырьмя атомами азота от четырех триазольных колец. Для тиоцианатных и азидных комплексов цинка известны биядерные комплексы.



Для производных с длинным спейсером ($n > 5$) большое значение имеет соотношение реагентов, изменение которого в пользу лиганда, позволяет переходить от 1D-структур ($M : L = 1 : 1$) к 2D ($M : L = 1 : 2$) и 3D ($M : L = 1 : 3$) ансамблям. Для более короткого спейсера анти-конформация приводит в основном к биядерным или зигзагообразным линейным полимерам. Напротив, для гош-конформации полимер имеет 2D слоистую структуру [61-71].

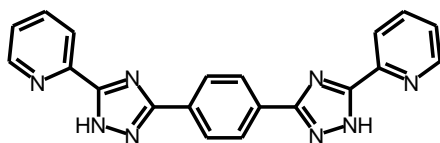
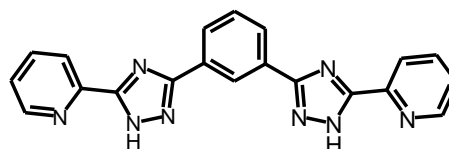
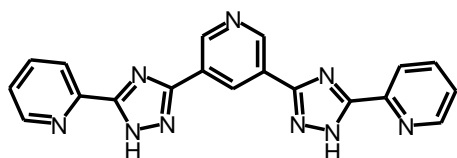
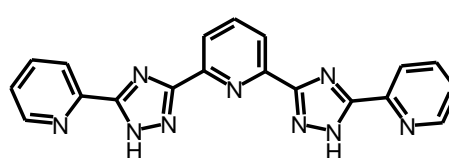


Обращает на себя внимание отсутствие литературных данных о спейсированных пиридин-2-ил-1,2,4-триазолах с алифатическим спейсером. Между тем подобные соединения на основе пиридилтриазола активно исследуются группой М. Варда [72-76].



Полученные данные показали широкие возможности таких лигандов для конструирования металлокластеров. Очевидно, что спейсированные пиридилтриазолы потенциально имеют более широкие координационные возможности, благодаря наличию кислой N-H группы и большему числу донорных атомов.

В литературе описано несколько примеров спейсированных пиридилтриазолов с ароматическим спейсером. Очевидно, что жесткая природа спейсера позволяет использовать бис(пиридилтриазолил)бензолы (1,4-H₂bptb и 1,3-H₂bptb) в качестве мостикового лиганда с фиксированным расстоянием между центральными атомами. Этот фактор играет существенную роль при изучении фотофизических явлений, связанных с переносом электрона в комплексах Ru(II) и Os(II) [77-78]. При взаимодействии солей Co(II) и Fe(II) с 3,5-H₂bptr и 2,6-H₂bptr были получены полиядерные комплексы [79-80].

1,4-H₂bptb1,3-H₂bptb3,5-H₂bptr2,6-H₂bptr

1.2 Полиядерные координационные соединения на основе 1,2,4-триазолов

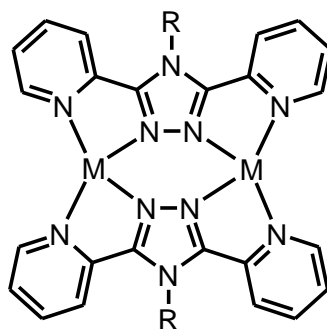
Среди перспективных направлений использования лигандов на основе триазольного цикла синтез полиядерных комплексов является наиболее востребованным. Рассмотренные в предыдущем разделе способы координации триазола создают предпосылки для получения комплексов с высокой ядерностью для многих 3d-металлов. Следует отметить, что большинство примеров полиядерных кластеров ограничиваются биядерными (40 %), трехядерными (19 %) и пентаядерными (6%) комплексами. В данном разделе будет проведен анализ строения полиядерных координационных соединений на основе 1,2,4-триазола [10].

Биядерные комплексы, как указывалось выше, являются наиболее распространенными. Тенденция к связыванию двух атомов металла определяется образованием мостиков М-N-N-M. Условно биядерные координационные соединения могут быть классифицированы по числу мостиковых триазольных циклов. В литературе удалось найти данные о структуре лишь семи комплексов с тройным -(N-N)₃-мостиком [81-87]. Столь малое число описанных структур, по сравнению с аналогичными трехядерными комплексами с тройным мостиком, до сих пор не имеет объяснения. Известно, что в растворе существует динамическое равновесие между димерными и трехмерными формами в примерно равной пропорции. Но первой кристаллизуется чаще всего менее растворимая трехядерная форма. Во всех описанных структурах центральные атомы гексакоординированы. Координационная сфера образована тремя атомами азота мостиковых групп, оставшиеся *fac*-позиции обычно заполняют противоионы, молекулы растворителя, а иногда молекулы триазола, выполняющие монодентатную функцию. Во всех соединениях данного типа мостиковые триазольные циклы параллельны линии М-М и образуют между собой угол порядка 120°. Расстояние между атомами металлов варьирует от 3,74 Å ([Ni₂(4-NH₂tz)₃(tp)₂(H₂O)₄] (tp – терефталат-анион) [83] до 4,139 Å (Mn₂(4-CH₃tz)₅(NCS)₄) [86]. Небольшое расстояние между атомами металла способствует реализации обменных взаимодействий антиферромагнитного характера. Однако по сравнению с аналогичными димерами на основе пиразола значение обменного параметра меньше, что связано с электроноакцепторным влиянием атома азота.

Биядерные комплексы с двойным мостиком являются самыми распростра-

нёнными и хорошо изученными. Из димеров данного типа лишь небольшое количество соединений построено на основе нефункциализированных триазолов. Для таких соединений триазольный мостик обычно дополняется мостиковыми молекулами воды [88-90]. Однако наиболее распространенными являются димеры на основе симметрично дизамещенных 1,2,4-триазолов, содержащих в 3 и 5 положениях хелатофорные группы. Такие соединения детально описаны в нескольких обзорах [11,13,14]. Чаще всего лиганды такого типа являются дитопными, хотя в ряде случаев возможна и дополнительная самоорганизация. Как правило, два дизамещенных триазольных кольца размещаются напротив друг друга, находясь примерно в одной плоскости. Экваториальная плоскость атомов металла образована донорными атомами триазольного лиганда, аксиальные позиции обычно занимают монодентатные лиганды.

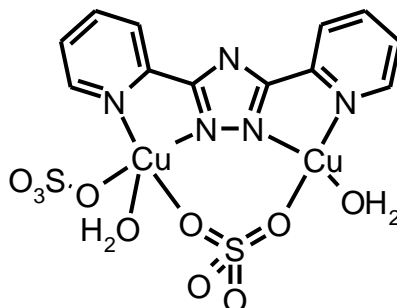
Многочисленную группу образуют комплексы 3,5-бис-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазола (3,5-Hbtz) и его аналоги. Биядерные комплексы описаны для Fe(II), Mn(II), Ni(II), Co(II) и Cu(II) [13,14].



Интересно, что в большинстве случаев 3,5-Hbtz не используется в качестве реагента, а формируется в ходе сольвотермической реакции. Так, димерный комплекс марганца $Mn_2(3,5-btz)_2Cl_2(H_2O)_2$ был получен реакцией 2-цианопиридина и гидразина в этаноле в присутствии $MnCl_2$ [91]. Во многих случаях из реакционной смеси помимо комплексов триазола выделяются координационные соединения побочных продуктов превращений нитрила: пиколиновая кислота или амидразоны. Есть другие примеры превращений лигандов при сольвотермальном синтезе. Так, димер $Ni_2(3,5-btz)_2(SCN)_2(H_2O)_2$ был получен дезаминированием 3,5-бис-(пиридин-2-ил)-4-амино-1,2,4-триазола (3,5-abtz) в ходе сольвотермальной реакции с $NiCl_2$ и $KSCN$ [92].

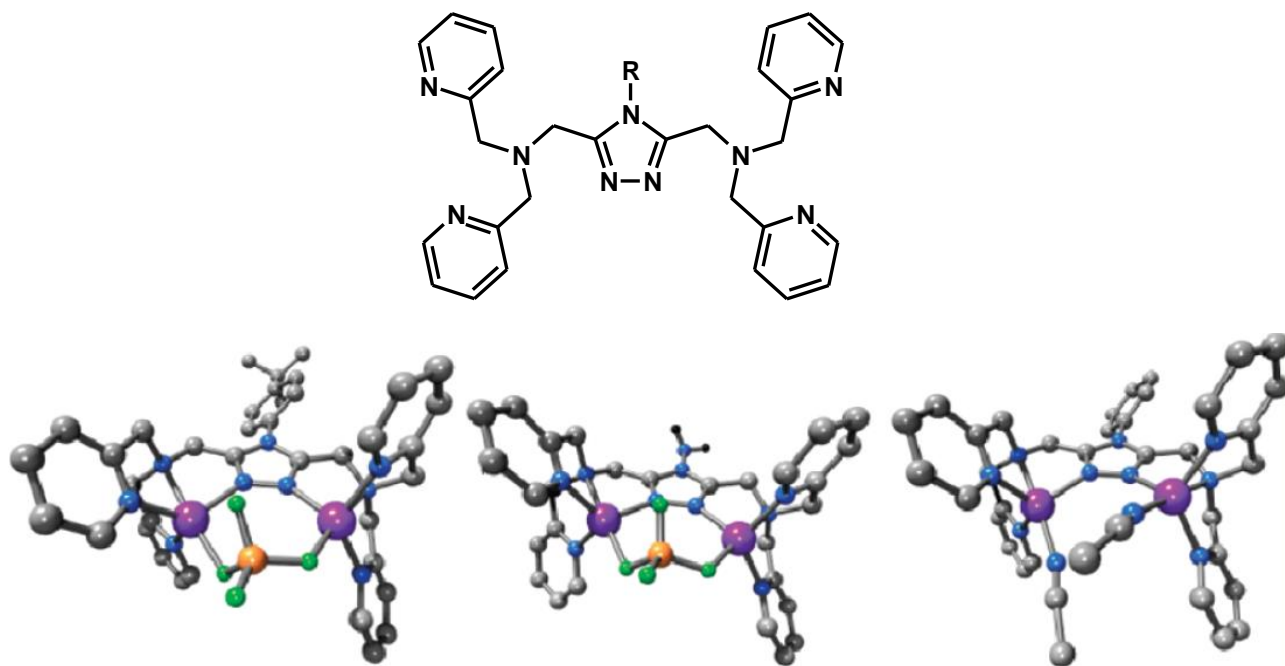
Представительный ряд комплексов был получен и исследован для биспиридилтриазолов, содержащих заместители в четвертом положении триазольного кольца ($R = \text{NH}_2$, alkyl, aryl, пиррол-1-ил) [13]. При одинаковом составе соединения данного типа часто имеют различное кристаллическое строение. Формирование той или иной модификации зависит от различных факторов, среди которых наиболее важна природа растворителя и противоиона. Во всех случаях образование димеров сопровождается образованием шестичленного металлоцикла $M-(N-N)_2-M$. Практически во всех случаях данный цикл имеет плоское строение. Парамагнитные атомы в таких димерах связаны антиферромагнитными обменными взаимодействиями, причем значение обменного параметра варьирует от нескольких десятых до нескольких сотен обратных сантиметров. Среди факторов, влияющих на интенсивность спинового взаимодействия, наиболее важными являются природа металла и геометрия координационного полиэдра. Обычно параметр $-2J$ выше для симметричных металлоциклов $M-(N-N)_2-M$. Однако тот факт, что для всех описанных димеров шестичленный металлоцикл имеет строение близкое к плоскому, не позволяет полно охарактеризовать влияние геометрических параметров на магнитное поведение таких соединений [93, 94].

Среди биядерных координационных соединений есть лишь несколько примеров с монотриазольным мостиком. Первым был описан комплекс состава $\text{Cu}_2(3,5\text{-abtz})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ [95]. Атомы меди в данном соединении структурно неэквивалентны и имеют соответственно координационные числа пять и шесть. Один из сульфат-анионов выполняет мостиковую функцию, второй монодентатно связан с пентакоординированным атомом меди.



Недавно были описаны новые координационные соединения меди(II), никеля(II) и кобальта(II) с полипиридилными производными триазола, в которых атомы металла соединены монотриазольным мостиком. Для тетрафтороборатных со-

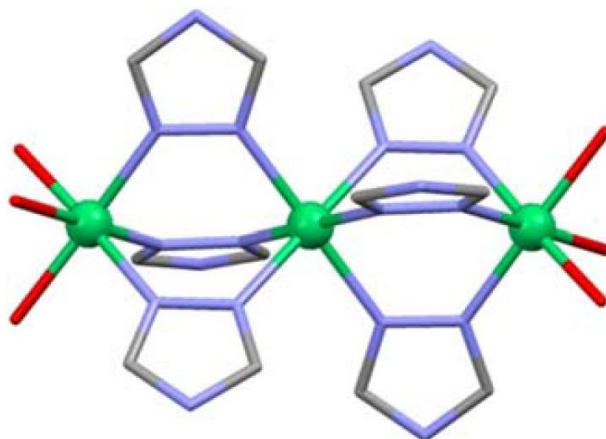
лей парамагнитные центры дополнительно соединены BF_4 -анионом, в то время как для тиоцианатных солей триазольный мостик является единственным.



Исследование магнитного поведения показало реализацию слабых обменных взаимодействий между парамагнитными ионами металлов. Значение параметра $-2J$ оказалось меньше, чем для аналогичных димеров с двойным мостиком и составляет несколько обратных сантиметров [96].

Более разнообразными со структурной точки зрения являются трехядерные комплексы на основе триазола. Можно выделить три группы таких тримеров: линейные цепочки с тройным $\mu_{1,2}$ -триазольными кольцами, линейные тримеры, в которых атомы металлов соединены двойным триазольным мостиком и дополнительной мостиковой группой и, наконец, треугольные гидроксокомплексы.

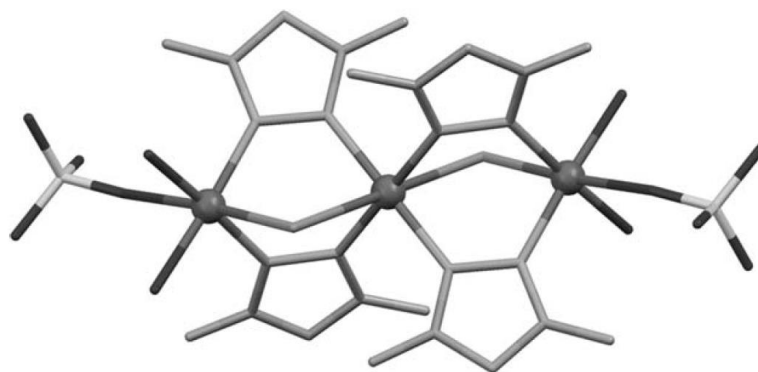
Трехядерные комплексы первого типа хорошо изучены методами рентгеноструктурного анализа. Первым был описан тример $\text{Ni}_3\text{tz}_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_6$ [97]. Позже были описаны аналогичные соединения для $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{II})$. Все соединения данного типа структурно близки.



Отличительной особенностью является расположение трех гексакоординированных атомов металлов вдоль прямой. Центральный атом тримера координирован шестью атомами азота триазольных колец. Терминальные атомы дополнительно связывают молекулы растворителя или противоионы. Триазольные лиганды отличаются заместителями как в 4, так и 3(5) положениях. Интересно отметить, что тримеры являются комплексами с максимальной ядерностью для линейных олигомеров. Изменение условий реакции или соотношения реагентов приводит к кристаллизации димеров, описанных выше или образованию полимерных цепей. Варьирование природы центрального атома практически не сказывается на геометрических параметрах трехядерных фрагментов. Исключение составляет комплекс $\text{Cu}_3\text{L}_8(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_6$, где L 4-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол, X – перхлорат или нитрат анионы [98,99]. Интересной особенностью нитратного комплекса является редкий тип Ян-Теллеровского сжатия для атома меди, занимающего центральное положение в цепочке. Длины связей в экваториальном положении выше, соответствующих аксиальных связей [98]. Напротив, перхлоратный комплекс характеризуется Ян-Теллеровским растяжением координационного полиэдра.

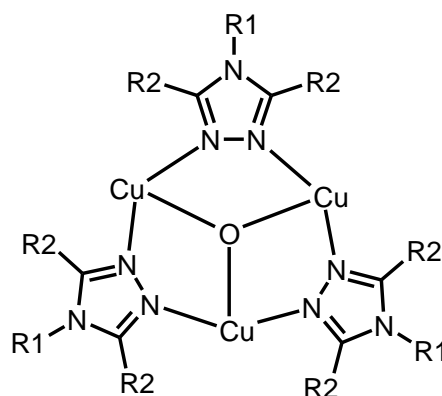
Интересным примером линейных тримеров является гетеровалентный комплекс $\text{Cu}_3\text{L}_6(\text{NCS})_2(\text{ClO}_4)_2$. Центральный гексакоординированный атом Cu(II) координирован по типу 4+2 координации, в то время как терминальные атомы имеют степень окисления +1 и тетраэдрическую геометрию [100].

Второй группой тримеров являются комплексы, образованные тремя линейно расположенными металлами, попарно связанными двумя 1,2,4-триазольными кольцами и одним мостиковым лигандом другого типа (F^- , Cl^- , NCS^- и OH^-).



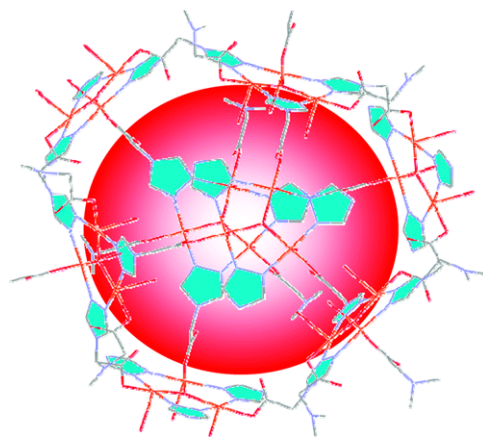
Наиболее изученными являются тримеры меди(II). С точки зрения структуры такие соединения могут быть разделены на две группы. Первая - тримеры, в которых оба триазольных мостика занимают экваториальные позиции соседних ионов Cu(II). Вторая - комплексы, в которых одно из триазольных колец занимает апикальное положение в координационной сфере иона меди(II). Такие соединения были объектом поиска магнито-структурных корреляций. Установлено, что обменный параметр для первой группы имеет значение около 37 см^{-1} [88], в то время как для второй около -17 см^{-1} [101]. Различное магнитное поведение объясняется различной ориентацией магнитных орбиталей, которая более благоприятна для первого типа соединений. Для трехядерных комплексов никеля и кобальта было изучено влияние дополнительной мостиковой группы на интенсивность обменных взаимодействий. Было показано, что замена от $\mu\text{-F}$ на $\mu\text{-SCN}$ приводит к изменению антиферромагнитного характера взаимодействий на ферромагнитный [101-105].

Для треугольных трехядерных комплексов на основе 1,2,4-триазолов три атома меди связаны μ_3 -гидроксогруппой, при этом триазольные кольца попарно соединяют атомы металлов, образуя плоскую систему.



В ряде случаев одно из триазольных колец может быть замещено на другую мостиковую группу. Молекулы растворителя или анионы обычно занимают одну или две аксиальных позиции в координационной сфере металла. Образование треугольных тримеров происходит чаще всего в гидротермальных условиях или при проведении реакции в присутствии основания. Следует отметить, что дискретные трехядерные комплексы получают в основном для производных триазола, содержащих хелатофорные заместители [106-109].

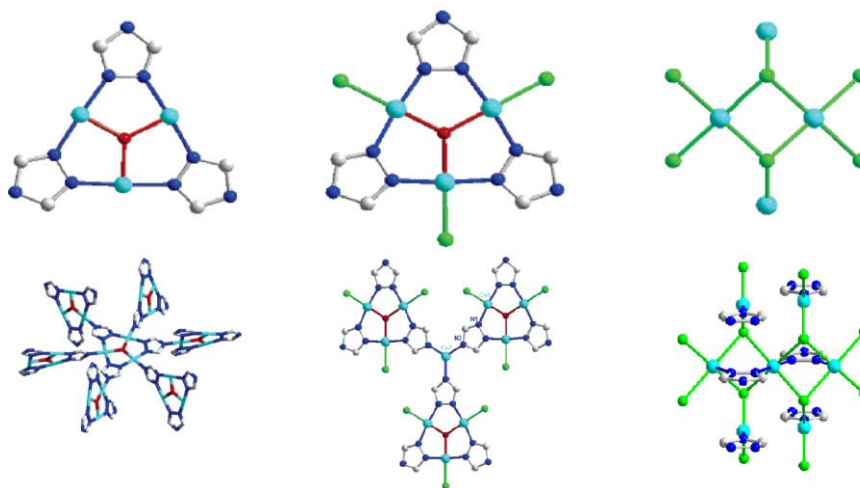
При наличии условий для дополнительной координации трехядерные мотивы входят в состав различных олиго- и полиядерных структур. Интересный пример супрамолекулярной организации реализуется при взаимодействии (1,2,4-триазол-1-ил)уксусной кислоты с $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ для комплекса $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.



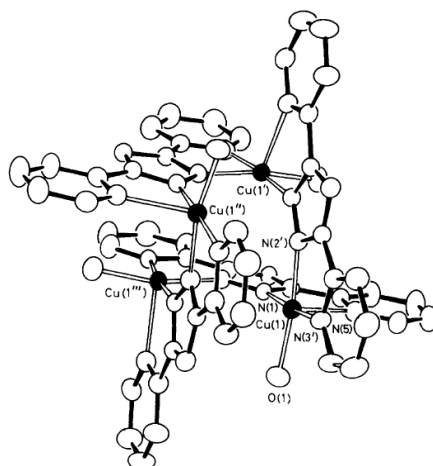
Триазольные кольца связывают ионы меди $\mu_{1,2}$ -способом, образуя классический трехядерный остов. За счет дополнительной координации карбоксилатных групп происходит образование фуллереноподобных двадцатичетырехядерных каркасов в кристаллической решетке [110]. Замена центрального атома на кадмий приводит к другому способу координации, приводящему к образованию полимерных геликатных структур [111].

Соотношение реагентов играет существенную роль при формировании того или иного типа супрамолекулярной организации трехядерных мотивов. Так в работе [48] было описано взаимодействие хлорида меди(II) с 1,2,4-триазолом в гидротермальных условиях. При эквимольном соотношении реагентов происходит образование 3D полимера состава $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-trz})_3]_2[\text{OH}]_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, состоящего из трехядерных кластеров, соединенных друг с другом атомами N4 триазольных колец. При молярном соотношении 1,5:1 кластеры Cu_3 в комплексе $\text{Cu}[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-trz})_3\text{Cl}_3]$ сшиты в полимер через дополнительный ион меди, связываясь с послед-

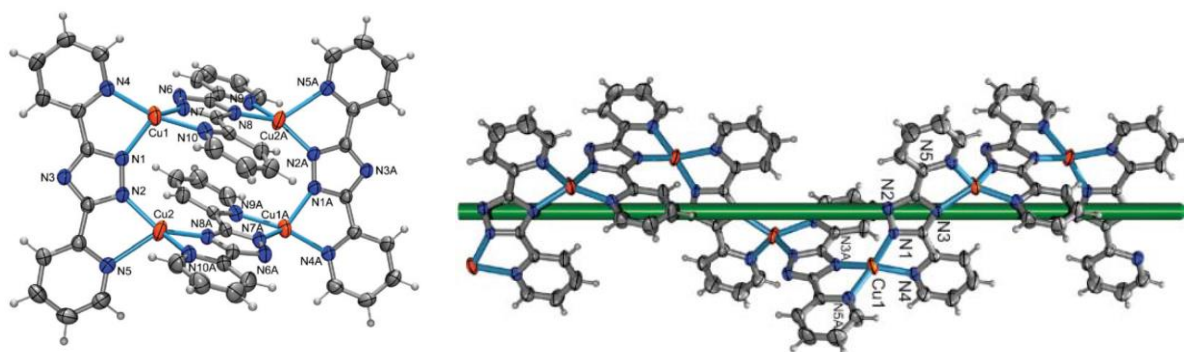
ним через аминный атом азота. Координационная сфера центральных атомов трехядерных фрагментов дополняется до КЧ 4 хлорид-ионами. При двукратном избытке хлорида меди(II) реакция приводит к линейному полимеру. Трехядерные комплексы рассматриваемого типа являются объектами для исследования асимметричного обмена. Магнитное поведение таких комплексов при низкой температуре хорошо моделируется только с учетом двух различных значений параметра обменного взаимодействия [48].



Четырехядерные координационные соединения значительно менее распространены. В литературе до недавнего времени были описаны только несколько тетраядерных комплексов меди(II). Первым был описан комплекс $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]_4(\text{NO}_3)_4$ на основе 3-(пиридин-2-ил)-5-(пиразин-2-ил)-1,2,4-триазола [112]. В отличие от описанных выше симметричных 3,5-Hbtz, которые занимают экваториальное положение в координационной сфере центральных атомов, 3-(пиридин-2-ил)-5-(пиразин-2-ил)-1,2,4-триазол попарно связывают атомы меди. Атомы меди занимают вершины искаженного тетраэдра. Каждая пара лигандов взаимно параллельна и связана π -взаимодействием пиридиновых колец, при этом соседние лиганды перпендикулярны друг другу. Молекула H_2O дополняет геометрию вокруг каждого $\text{Cu}(\text{II})$ иона до квадратно-пирамидальной. Исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости не было выполнено, однако анализ спектров ЭПР указывает на реализацию антиферромагнитного взаимодействия между парамагнитными центрами.



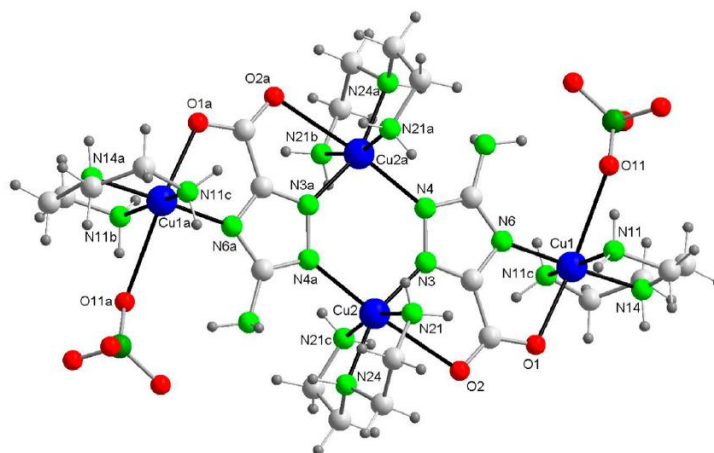
Несколько четырехядерных координационных соединений Cu(II), Ni(II) Mn(II) были получены в сольвоотермальных условиях. Тетраядерные кластеры имеют геометрию прямоугольника и построены на основе мостиковых пиридил-триазолов. В ряде случаев ионы металлов дополнительно координированы молекулами биспиколилаמידразона или пиколиновой кислоты, являющихся побочными продуктами при конденсации 2-цианопиридина и гидразина. Имеется несколько упоминаний о четырехядерных комплексах на основе 3,5-Hbtz, при этом атомы меди, входящие в состав таких соединений, имеют разную степень окисления (+1/+2). Биядерные фрагменты, указанных соединений, построены на основе 3,5-Hbtz с обычным $\mu_{1,2}$ способом координации. При этом два таких фрагмента связаны друг с другом двумя 3,5-Hbtz лигандами N', N'', N1, N4 способом.



Помимо тетраядерных комплексов продуктом реакции являются также полимерные соединения, имеющие зигзагообразное и геликатное строение. Одним из важных аспектов в формировании той или иной структуры является выбор исходной соли металла и растворителя [21, 24, 53, 91, 92].

Введение дополнительных хелатирующих фрагментов в триазольный цикл позволяет получать четырехядерные комплексы без использования сольвоотермаль-

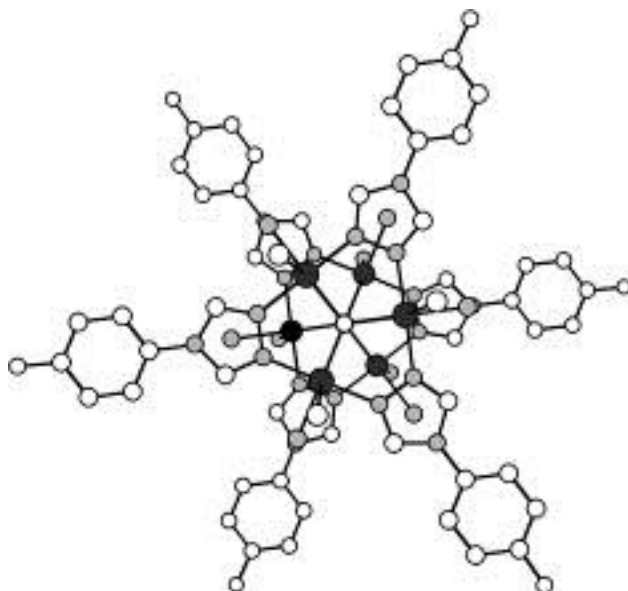
ных условий. Например, недавно был описан четырехядерный комплекс меди(II) на основе 5-амино-1,2,4-триазолил-3-карбоновой кислоты.



Установлено, что атомы меди, соединенные триазольным мостиком, связаны обменным взаимодействием с $-2J = -34 \text{ см}^{-1}$, а с терминальными $-2J = -5,5 \text{ см}^{-1}$. Более важной оказалась высокая способность комплекса к расщеплению нуклеиновых кислот, являющаяся основой для создания противоопухолевых препаратов [113].

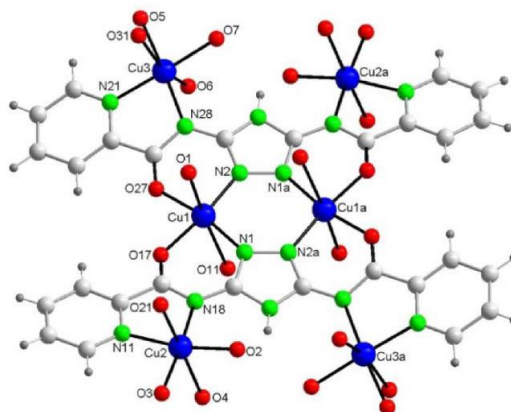
Отдельную группу четырехядерных соединений составляют μ -гидроксо-комплексы состава $[\text{Cu}_4(\text{OH})_2(\text{L})_2(\text{piv})_6]$, где L - 4-R-триазол, piv – пивалат-анион. Кроме триазолов в мостиковой координации участвуют карбоксилатные группы пивалат-анионов. Магнитное поведение таких соединений характеризуется сильным антиферромагнитным взаимодействием [109].

Среди соединений с ядерностью больше четырех следует отметить гекса-ядерный комплекс $[\text{Cu}_6\text{Cl}_{10}(\text{OH})_2(\text{L})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ (L – 4-(*n*-гидроксифенил)-1,2,4-триазол). Его молекулярная структура образована двумя трехядерными треугольными мотивами, соединенными между собой μ_6 -хлорид анионом.

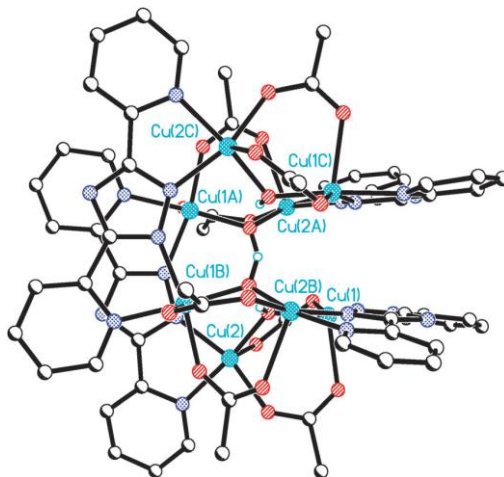


Триазольные кольца образуют каждую из сторон треугольника, связывая попарно атомы металлов. Координационную сферу центральных атомов дополняют хлорид-ионы и молекулы воды. Шестиядерный комплекс демонстрирует умеренное антиферромагнитное взаимодействие ($-2J = -17,1 \text{ см}^{-1}$) в пределах треугольных мотивов и слабое взаимодействия между трехядерными фрагментами ($zj = 2,3 \text{ см}^{-1}$) [114].

Еще один шестиядерный комплекс был получен на основе 3,5-бис(пиколиламино)-1,2,4-триазола. Следует отметить, что при использовании стехиометрических количеств реагентов получается трудно растворимое производное, в то время как использование избытка перхлората меди(II) позволяет получить растворимый продукт. Центральная пара атомов меди связана интенсивным обменным взаимодействием со значением обменного параметра 234 см^{-1} , при этом значение $-2J$ для терминальных атомов составляет $35,4 \text{ см}^{-1}$ [115].



Комплекс с максимальной ядерностью на основе 1,2,4-триазолов был получен группой проф. С. Брукера взаимодействием ацетата меди(I) с 3,5-Hbtz в сольватермальных условиях. Полученное координационное соединение содержит восемь ионов меди(II) в формульной единице.



Молекула имеет аксиальное симметричное строение с осью симметрии четвертого порядка. Каждый атом меди находится в квадратно-пирамидальном окружении с N_2O_3 хромофором. Соседние атомы меди соединяются последовательно триазолатным мостиком, двумя ацетат-анионами и гидроксид-анионом [116]. Интересно отметить, что попытка получить аналогичный комплекс используя ацетат меди(II) привела к кристаллизации четырехядерного координационного соединения.

1.3 Использование производных 1,2,4-триазола для создания фото- и электролюминофоров

Актуальной задачей современной химии и материаловедения является создание новых оптических материалов, способных генерировать излучение в заданном диапазоне. Несмотря на то, что люминесценция как явление известна довольно давно, использование свечения координационных соединений началось относительно недавно. Особую ценность представляют люминофоры, способные генерировать «чистый» цвет. В этом плане люминесцирующие координационные соединения представляют идеальный объект для исследования. Это связано с возможно-

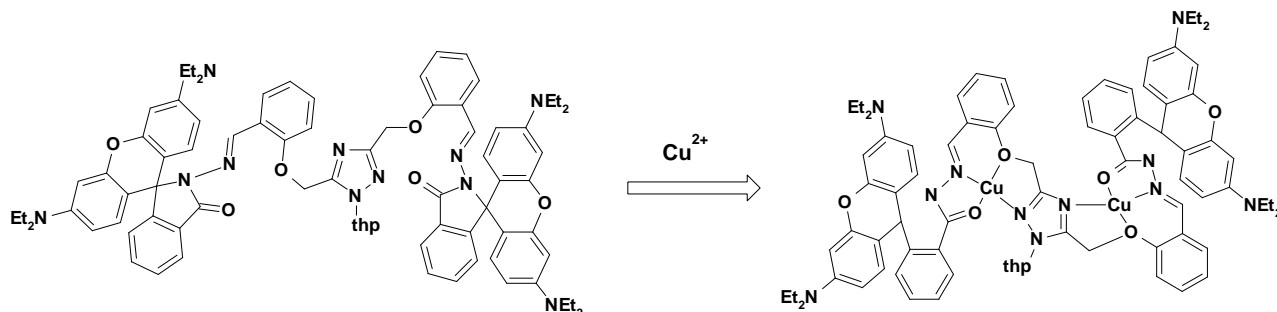
стью путем варьирования состава и строения комплекса изменять как интенсивность, так и длину волны излучаемого света: от ультрафиолетовой до ближней ИК-области. В зависимости от источников возбуждения выделяют три основных типа люминесценции координационных соединений: фотолюминесценция (возбуждение электромагнитным излучением), электролюминесценция (возбуждение электрическим током) и триболюминесценция (возбуждение механическим воздействием) [117-129].

Сам 1,2,4-триазол и его производные имеют жесткую и планарную структуру с достаточно большой делокализацией двойной связи, что создает предпосылки для флуоресценции. 1,2,4-Триазол проявляет слабую фотолюминесценцию с максимумом при 421 нм. Введение заместителей ожидаемо сказывается как на интенсивности свечения, так и на расположении его максимума. Так, электронодонорные пиридильные, тиольные и аминные заместители приводят к батохромному сдвигу, как для спектров возбуждения, так и люминесценции и увеличивают интенсивность сигнала по сравнению с Htrz. Такое поведение очевидно связано с увеличением сопряжения в молекуле и уменьшением энергетического зазора между ВЗМО и НВМО. Для большинства таких производных триазола максимум люминесценции находится в пределах 400-450 нм. Напротив, электронакцепторные заместители вызывают гипсохромный сдвиг [130-132].

Одним из способов усиления фотолюминесценции органических молекул является комплексообразование с диамагнитными катионами, которое обеспечивает увеличение жесткости молекулы и, как следствие, уменьшение безызлучательных потерь энергии [133]. Различная способность металлов к связыванию с органической молекулой сказывается на изменении интенсивности люминесценции. Данный подход используется для создания сенсоров на содержание ионов в растворе. Среди большого числа описанных сенсорных люминофоров есть примеры производных триазола. В работе [134] описан 3-(2-гидроксиафтоилимино)-1,2,4-триазол, который является селективным датчиком на ионы алюминия в водных растворах. В присутствии Al^{3+} интенсивность люминесценции возрастает в 32 раза.

Одной из задач при разработке люминесцентных сенсоров является создание люминофоров, интенсивность свечения которых чувствительна к ионам меди(II). Механизм работы большинства люминофоров такого рода основана на понижении

интенсивности сигнала при добавлении парамагнитных ионов меди(II). Значительно перспективнее сенсоры, для которых добавление ионов Cu^{2+} приводит к увеличению интенсивности флуоресценции. Одним из таких примеров является функционализированный триазол следующего строения.



Как отмечают авторы [135] функция триазольного фрагмента в молекуле-сенсоре отвечает за селективность и прочность связи с ионом металла, в то время как родаминовый фрагмент отвечает за люминесцентный сигнал. Работа сенсора основана на смещении равновесия от спиролактамной (*не люминофор*) к амидной форме (*люминофор*) при добавлении ионов металла. Высокая прочность комплекса меди по сравнению с другими металлами определяет высокую селективность данного люминофора.

Для материаловедения большой интерес представляют соединения, способные люминесцировать в твердом состоянии. Ярво выраженная тенденция производных 1,2,4-триазола к образованию полимеров может быть использована при создании люминофоров. Включение органических лигандов в полимерную структуру является эффективным способом для регулировки флуоресцентных свойств: длины волны возбуждения и излучения, интенсивности сигнала, продолжительности жизни возбужденного состояния. Для большинства органических люминофоров квантовый выход уменьшается при переходе от растворов к твердым образцам вследствие так называемого концентрационного тушения [133]. В отличие от классических люминофоров, многие координационные соединения проявляют интенсивную люминесценцию в твердом состоянии. Среди таких комплексов следует отметить серию координационных соединений цинка и кадмия с производными 1,2,4-триазола [132]. Указанные ионы имеют стабильную к внешним воздействиям d^{10} -электронную оболочку. Это означает, что металл-лигандный (MLCT) и лиганд-металльный (LMCT) переносы заряда не характерны для комплексов Zn(II) и Cd(II) .

Таким образом, флуоресценция в основном обусловлена внутрелигандными электронными переходами, следовательно строение лиганда определяет флуоресценцию координационных соединений. В триазольных комплексах Zn(II) и Cd(II) неподеленные электронные пары атомов азота имеют более низкую энергию за счет участия в образовании связи. Это приводит к тому, что высшей занятой становится π -орбиталь и как результат люминесценция в комплексах определяется не запрещенным n - π переходом, а разрешенным π - π переходом. В целом фотолюминесценция координационных соединений триазола с Zn(II) и Cd(II) интенсивнее, чем люминесценция свободных лигандов.

В отличие от интенсивности сигнала, комплексообразование практически не сказывается на значениях максимумов длин волн возбуждения и излучения. Есть указания на то, что способ координации триазольного кольца и строение комплекса оказывают влияние на люминесцентные параметры. Например, полимерный комплекс $[\text{Cd}(\text{3atzr})\text{Hal}]_{\infty}$ (H3atzr - 3-аминотриазол) в твердом состоянии проявляет интенсивную синюю флуоресценцию при 435 нм, тогда как излучение свободного лиганда регистрируется при 421 нм [136-137]. Батохромный сдвиг является наиболее распространенным при переходе от свободных триазолов к координационным соединениям на их основе. Особенно это проявляется для комплексов с триазолат-анионами. Депротонирование π -системы триазольного кольца приводит к увеличению сопряжения и уменьшению энергетической щели между граничными орбиталями. Однако есть примеры и гипсохромных сдвигов при координации. Спектры излучения $\text{Cd}(\text{H}_2\text{trzs})_2\text{Cl}_2$ и $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{trzs})(\text{H}_2\text{ЭДТА})]$ (H_2trzs – 3-меркаптотриазол) смещены в коротковолновую область на 20 нм по сравнению со свободными лигандами. Авторы объясняют такой результат с переходом лиганда в тионовую форму и увеличением энергетического зазора между граничными орбиталями [138].

Интересные результаты были получены при изучении комплексов $[\text{Zn}(\text{Htrtr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SiF}_6$ и $[\text{Cd}(\text{Htrtr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SiF}_6$ [139] (Htrtr – 4-(1,2,4-триазол-3-ил)-1,2,4-триазол). Оба соединения являются одноядерными, но характеризуются различными способами координации триазольного кольца, что сказывается на их флуоресцентных свойствах. Комплекс кадмия проявляет флуоресценцию с максимумом при 454 нм, демонстрируя небольшое красное смещение по сравнению с поло-

сой излучения свободного лиганда ($\lambda_{\max} = 452$ нм). При этом координация ионов цинка к Htrtr приводит к значительному гипсохромному сдвигу максимума излучения на более чем 100 нм [139]. Авторы работы [140] связывают появление интенсивных полос в спектрах люминесценции с реализацией металл-лигандного переноса заряда. Антисвязывающие орбитали связи М-Х (где Х – обычно хлорид или бромид-анион) имеют энергию ниже чем π^* -орбитали триазола, что создает предпосылки для переноса заряда. Между тем в других работах высказывается сомнение в возможности реализации LMCT и MLCT переносов заряда. Для однозначного определения механизмов электронных переходов нужны дополнительные экспериментальные данные [138, 139].

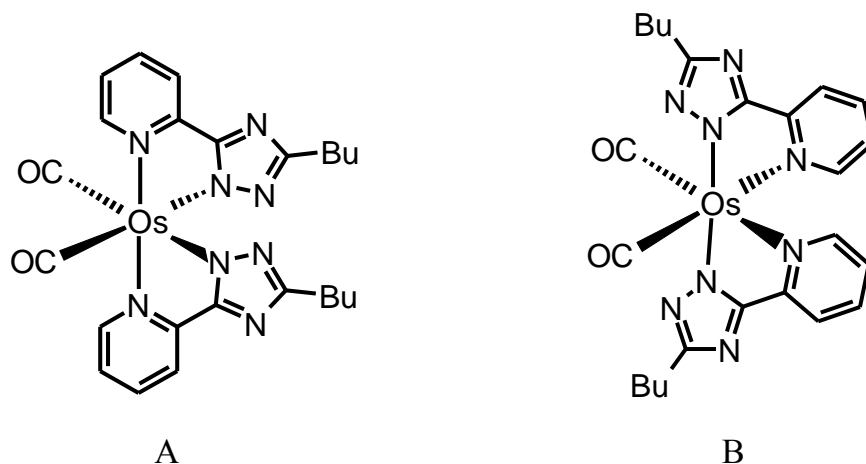
Интересные результаты были получены при исследовании комплекса $[\text{Cd}_3(\text{dtp})_6](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)(\text{OH})_2 \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$, где dtp - 2,6-ди(1,2,4-триазол-4-ил)пиридин. Данное соединение имеет полимерную пористую структуру, образованную трехядерными остовами соединенными триазольными $\mu_3\text{-N1,N2,N1'}$ мостиками. Поры кристаллической решетки способны обратимо заполняться молекулами воды с сохранением решетки при процессах гидратации-дегидратации. Последний процесс оказался определяющим при реализации люминесцентных свойств. Удаление сольватных молекул воды вызывает красное смещение максимума полосы люминесценции от 380 до 438 нм. При этом выдерживание обезвоженного образца в парах воды вызывает смещение полосы люминесценции в УФ-область. Такое поведение является перспективным с точки зрения настройки люминесцентных свойств без дополнительных сложных процессов и для проектирования и изготовления многофункциональных люминесцентных материалов [141]. Анализ спектров люминесценции координационных соединений Ag(I), Zn(II), Cd(II) показывает, что время жизни возбужденного состояния больше для 1D-полимерных цепей по сравнению с 2D и 3D структурами. Помимо этого такие полимеры имеют высокую термическую стабильность, что делает их перспективными для использования в материаловедении.

В целом следует отметить, что фотолюминесценция координационных соединений d^{10} -металлов с лигандами триазольного типа определяется в основном внутримолекулярными электронными переходами. Серьезным фактором, ограничивающим применение люминофоров данного типа, является полимерная и/или

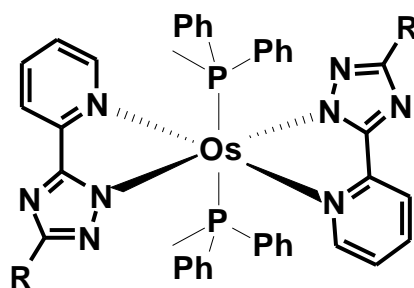
ионная природа комплексов. Это не позволяет создавать тонкие пленки на основе координационных соединений триазола известными методами. Именно этот фактор является ограничивающим при использовании таких люминофоров в качестве эмиттеров в электролюминесцентных устройствах. Хотя все остальные характеристики оптимальны для этих целей. Дополнительным недостатком координационных соединений d^{10} -металлов с триазольными производными является ограниченные возможности варьирования положения максимума излучения. Большинство рассмотренных соединений люминесцирует в синей или сине-зеленой областях спектра. Варьирование заместителей, способов координации и кристаллической упаковки не позволяют пока получить люминофоры с $\lambda_{\max} > 500$ нм [132].

Переход к координационным соединениям триазолов с металлами платиновой группы, позволяет существенно расширить цветовые возможности таких люминофоров. Наилучшие показатели были получены для комплексов Os(II), Ru(II) и, особенно, Ir(III) [142-150]. Комплексы первых двух металлов проявляют интенсивную фосфоресценцию при комнатной температуре, при этом сигнал в спектре люминесценции соответствует $^3\text{MLCT}$ переходу. Квантовый выход фосфоресценции комплексов рутения(II) находится в интервале 0,1-0,001, а для комплексов осмия – 0,01-0,75. Максимум излучения в спектрах люминесценции соединений Ru(II) обычно находится в оранжево-красной области спектра, для соединений Os(II) более характерна синяя люминесценция [151,152].

Одними из первых были описаны координационные соединения осмия с 3-*tert*-бутил-5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазолом, кристаллизующиеся в виде двух изомеров А и В



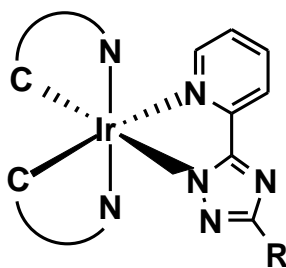
В спектрах люминесценции растворов указанных соединений регистрируется интенсивная полоса с максимумом при 490 нм для изомера А и при 460 нм для изомера В. При это наблюдалось расщепление полосы на несколько составляющих за счет вибронных взаимодействий. Эмиссионный сигнал обусловлен $\pi^3\text{-}\pi^*$ переходом. Обращает на себя большое значение времени жизни люминесценции. Карбонильные лиганды, являясь сильными π -акцепторами, уменьшают электронную плотность на центральном атоме, что снижает вероятность металл-лигандного переноса заряда, увеличивая время жизни возбужденного состояния [153]. Обработка соединений фенилфосфинами позволила получить с низкими выходами новые люминесцентные соединения осмия следующего строения.



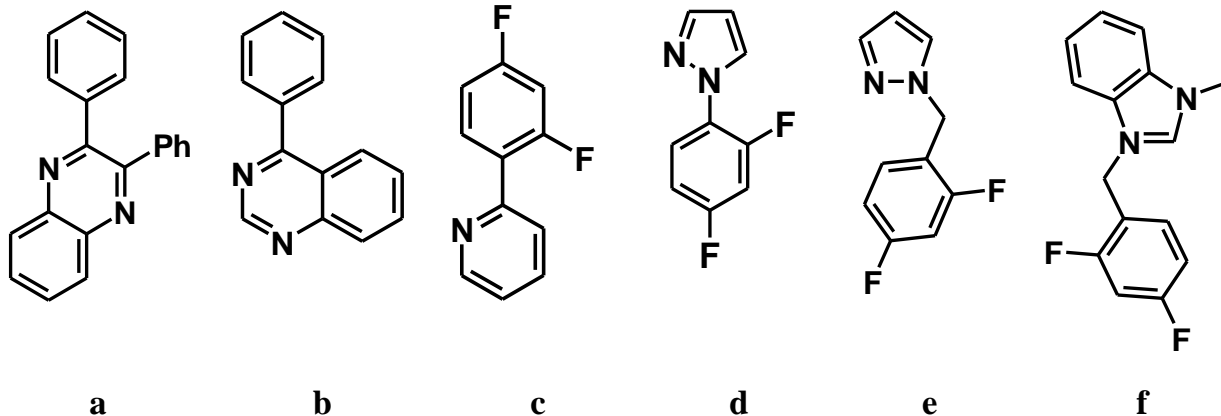
Сигнал в спектрах люминесценции фенилфосфиновых комплексов осмия претерпевает батохромный сдвиг по сравнению с карбонильными аналогами, достигая красного и даже ближнего ИК диапазона. Последний случай реализуется при замене пиридинового заместителя на изохинолиновый. Однако следует отметить, что рассматриваемые соединения проявляют низкую устойчивость при хранении, что снижает их ценность для практического использования. Отчасти проблема может быть решена переходом к дифосфиновым производным [153-159], но более перспективным является переход к изоэлектронным комплексам иридия(III). Возможность получения разнообразных комплексов иридия, обладающих фосфоресценцией, является результатом сильного спин-орбитального взаимодействия, которое приводит к более эффективному “смешиванию” синглетных и триплетных состояний. Максимум длины волны излучения в комплексах иридия имеет гипсохромный сдвиг по сравнению с комплексами рутения(II) и осмия(II). Происхождение фосфоресценции в комплексах Ir(III) приписывают состоянию $^3\text{MLCT}$, кроме того, при введении электрон-акцепторных заместителей в структуру органического лиганда происходит уменьшение энергии $^3\pi\pi^*$ состояний, поэтому излучение мо-

жет быть отнесено к $^3\text{MLCT}$ и ^3IL типам. Этот фактор позволяет целенаправленно получать люминофоры с заданным положением максимума излучения за счет варьирования природы заместителей в лиганде. Комплексы Ir(III) обычно обладают высоким квантовым выходом фосфоресценции (0,1–0,9), а время жизни возбужденного состояния составляет несколько микросекунд [160].

В структурном плане люминесцентные комплексы Ir(III) могут быть разделены на две группы: гетеролигандные и гомолигандные координационные соединения, в которых триазольный лиганд является соответственно дополнительным и основным. Общим методом получения гетеролигандных производных является обработка μ_2 -хлоридимерных циклометаллических комплексов Ir(III) избытком пиридил-триазола и солями серебра [161]. Реакция сопровождается разрывом хлоридных мостиков и депротонированием триазольного кольца, что определяет молекулярное строение полученных комплексов, общее строение которых может быть выражено следующим образом.



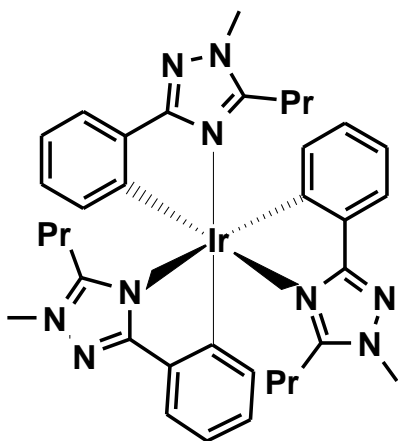
Здесь C \cap N –лиганды следующего строения



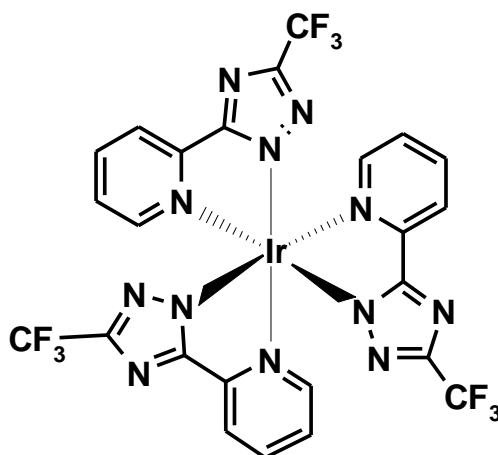
Комплексы типа **1a-b** на основе хинолинатных и хиноксалинатных лигандов демонстрируют фосфоресценцию в оранжевой и красной области видимого спектра. Введение различных заместителей позволяет изменять энергетическую щель между основным $\pi\pi^*$ и возбужденным MLCT состояниями и смещать положение

максимума излучения. Так, электронакцепторная трифторметильная группа вызывает гипсохромный сдвиг, в то время как трет-бутильная смещает сигнал в красную область. В целом по сравнению с трисциклометалльными комплексами полоса люминесценции соединений **a-b** сдвинута в красную область. Такое смещение авторы объясняют различием энергии НВМО лигандов и последовательным переносом энергии от C π N лиганда к пиридинтриазолу, приводящему в итоге к уменьшению энергии излучения [162-163].

Значительно больший интерес вызывают комплексы иридия, проявляющие синюю люминесценцию, что связано с отсутствием устойчивых синих эмиттеров для электролюминесцентных устройств. Эта задача является гораздо более трудной, чем получение более длинноволновых люминофоров зеленого, оранжевого и красного цвета. Ключевым моментом является выбор подходящих хромофоров, которые должны иметь большое значение энергий $^3\pi-\pi^*$ и $^3\text{MLCT}$ переходов. Кроме того, лиганды должны демонстрировать высокую прочность связи металл-лиганд для нивелирования тушащего действия d-возбужденных состояний. Среди координационных соединений, проявляющих синюю люминесценцию, одним из первых был описан гомолигандный комплекс.



Соединение демонстрирует при комнатной температуре интенсивную двухполосную фосфоресценцию с максимумами при 449 и 479 нм. Значение квантового выхода люминесценции составляет 66%. Введение атомов фтора в фенильное кольцо позволяет дополнительно сместить сигнал в синюю область, но с понижением эффективности излучения [164].



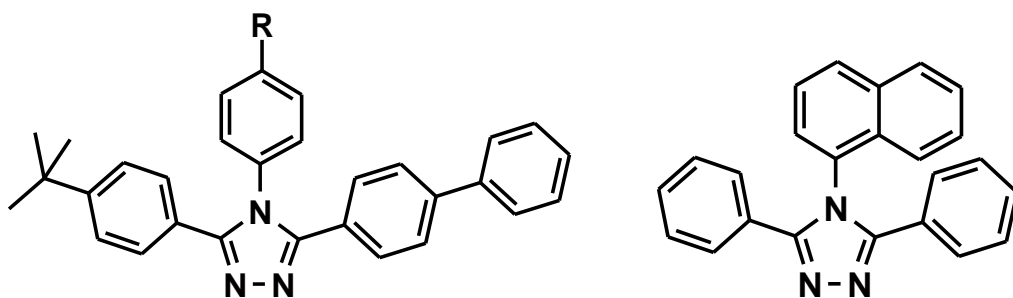
Попытка получить синий люминофор на основе 3-пиридин-2-ил-5-трифторметил-1,2,4-триазола была безуспешной. Несмотря на прочную связь металл-лиганд и большое значение энергии $^3\pi-\pi^*$, комплекс демонстрирует зеленую люминесценцию за счет внутримолекулярного переноса заряда [165].

Среди гетеролигандных комплексов иридия, проявляющих синюю люминесценцию, следует отметить соединения **c-f** [166-170]. Для соединений **c-e** квантовый выход имеет небольшие значения, тогда как эффективность люминесценции комплекса **f** ($R - CF_3$) составляет 73%. Теоретический анализ показывает, что квантовый выход люминесценции данного комплекса определяется синергизмом трех ключевых факторов: несопряженный характер $C\equiv N$ лиганда, что увеличивает $^3\pi-\pi^*$ энергетическую щель, электронодонорный характер, повышающий вклад MLCT в нижнее возбужденное состояние, и высокая прочность карбеновой связи, определяющая жесткость структуры [166].

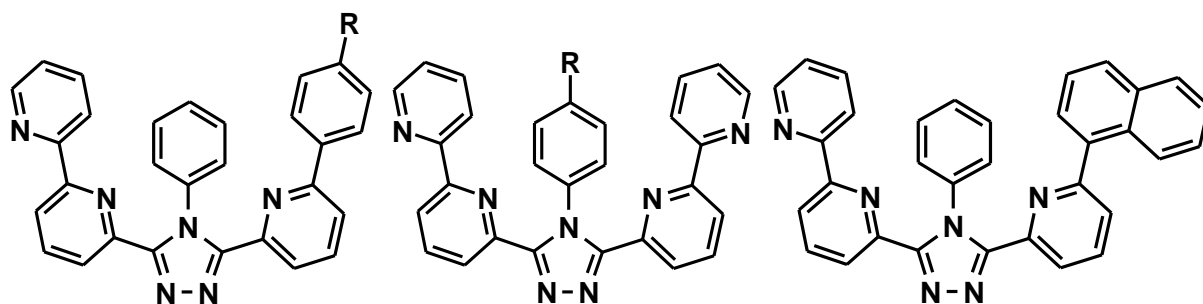
В целом следует отметить, что комплексы Ir(III) обладают рекордными к настоящему моменту фотофизическими характеристиками среди комплексов – источников синей люминесценции. Существенным недостатком таких координационных соединений как материалов являются высокая стоимость, низкая летучесть и большая полуширина сигнала в спектре, искажающая чистоту цвета. От последнего недостатка избавлены люминофоры на основе лантанидов, поскольку их люминесценция определяется f-f переходами, малочувствительными к внешним воздействиям. Известно большое число фото- и электролюминофоров на основе дикетонатов, карбоксилатов и пиразолонатов в первую очередь тербия и европия [117-118, 129]. Однако использование производных триазолов в качестве фотоантенн

для ионов лантанидов до наших исследований было представлено лишь несколькими примерами [171-173]. Это связано с более низкой склонностью f-металлов образовывать связь с атомами азота по сравнению кислород-донорными лигандами. Поэтому чаще всего триазольные лиганды функционализируют за счет введения O-донорных центров. В работе [171] 3,5-(пиридин-3-ил)-4-амино-1,2,4-триазол был модифицирован окислением пероксидом водорода, с образованием соответствующего N-оксида. Координационные соединения полученного лиганда с ионами лантанидов показали слабую фотолюминесценцию в твердом состоянии. Низкая эффективность связана с нахождением молекул воды во внутренней координационной сфере, тушащих фотолюминесценцию. Другой подход заключается в введении карбоксильной группы в арильные кольца триазолов, однако, в данном случае, синтез координационных соединений требует гидротермальных условий [173]. Несмотря на крайне ограниченные данные о фотолюминесценции комплексов Ln(III) с производными триазолов, данное направление представляется крайне перспективным. Во-первых, исследование комплексов лантанидов с пиридилтетразолами и пиридилпиразолами, являющихся структурными аналогами пиридилтриазола, продемонстрировало высокую эффективность фотолюминесценции в твердом состоянии [174-178]. Это создает предпосылки к получению люминофоров на основе триазола, за счет подходящего модифицирования последнего. Во-вторых, следует ожидать, что введение триазольных фрагментов в структуру люминофоров на основе 4f-металлов позволит улучшить электрон-транспортные свойства таких соединений. Этот фактор является одним из ключевых для использования комплексов в качестве эммитеров в электролюминесцентных устройствах.

Хорошо известно, что, несмотря на эффективную фотолюминесценцию, комплексы 4f-металлов плохо излучают при возбуждении электрическим током по причине их низкой электропроводности [117-118]. Для улучшения вольтамперных характеристик приходится создавать многослойные ОЭЛУ, вводя дополнительные электрон-транспортные слои и слои с дырочной проводимостью. Среди соединений, которые хорошо себя зарекомендовали для этих целей, есть несколько примеров, построенных на основе 1,2,4-триазола [179-181].



В последнее время наметилась тенденция к синтезу координационных соединений лантанидов, которые содержат в своем составе группировки, увеличивающие электрон-транспортные свойства люминофора. Наиболее удачными примерами такой функционализации лигандов является введение оксадиазольных колец в структуру лиганда. ОЭЛУ, созданные на основе таких люминофоров, не требовали введения дополнительных слоев, что упрощало их производство при сохранении вольт-амперных и вольт-яркостных характеристик [182-183]. Вторым подходом к введению оксадиазольных фрагментов является использование пиридилотриазолов в качестве дополнительного лиганда [184]. Следует отметить, что функционализация комплексов путем введения триазольных фрагментов в структуру лиганда в литературе до начала наших исследований не встречалась. Однако в 2008 году были описаны новые производные 1,2,4-триазола, проявляющие электрон-транспортные свойства и содержащие хелатофорные пиридилные группы [9].



Таким образом, пиридилтриазолы потенциально могут быть использованы как дополнительные лиганды для координационных соединений лантанидов. При этом введение таких соединений открывают новую возможность для увеличения электрон-транспортных свойств комплексов 4-f-металлов.

1.4 Заключение и обоснование выбора объектов исследования

В заключение обзора литературы следует отметить, что разработка новых эффективных методов получения и исследование вновь синтезированных координационных соединений пиридилтриазолов, включая определение их структур, оптических и магнитных характеристик и взаимосвязи между ними, несомненно является актуальной проблемой, решение которой расширит фундаментальные знания этой области химии и позволит определить возможности их применения.

Проведенный литературный анализ демонстрирует очевидные достоинства производных 1,2,4-триазола в качестве лигандов для синтеза фотолюминесцентных комплексов и полиядерных кластеров. Среди наиболее важных аспектов практического применения координационных соединений на основе триазолов, которые требуют детального исследования, следует отметить создание люминесцентных материалов с заданными свойствами, а также целенаправленный синтез полиядерных комплексов с заданной ядерностью.

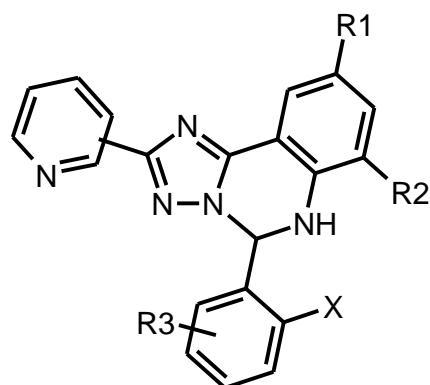
Требования к получению новых люминесцентных материалов на сегодняшний день определяются задачами материаловедения, поскольку теоретическая база по созданию эффективных фото- и электролюминофоров в целом может считаться сформированной. Серьезным фактором, сдерживающим использование известных люминесцентных органических соединений, является низкая термическая стабильность таких веществ. В отличие от органических люминофоров, координационные соединения на основе 1,2,4-триазолов демонстрируют высокую устойчивость к внешним воздействиям. Однако полимерная природа таких соединений, определяющая данные характеристики, существенно снижает ценность указанных производных для создания тонкопленочных электролюминесцентных материалов. Известно, что для создания тонких пленок используются в основном два подхода: вакуумное напыление или упаривание растворов в малополярных растворителях. Как для первого, так и для второго метода исходные соединения должны обладать молекулярной природой, которая с одной стороны уменьшает температуру перехода в газовую фазу, а с другой способствует увеличению растворимости в малополярных растворителях.

Создание таких соединений является трудоемким процессом, первым этапом которого является молекулярный дизайн производных 1,2,4-триазола и создание координационных соединений на их основе. Молекулярный дизайн включает в себя оценку препаративной доступности лигандов и их синтетических интермедиатов, функционализацию триазольного цикла в направлении создания устойчивых молекулярных комплексов и исследование реакций комплексообразования с функционализированными триазолами. Целевые лиганды должны отвечать нескольким требованиям: быть легкодоступными, содержать кислые Н-атомы в количестве, обеспечивающем компенсацию заряда центрального атома, обеспечивать эффективную эмиссию излучения и, наконец, обеспечивать создание тонких пленок. Важным фактором является также возможность получения соединений с близкой структурой, но с разными заместителями, что необходимо для «тонкой» надстройки люминесцентных характеристик материала.

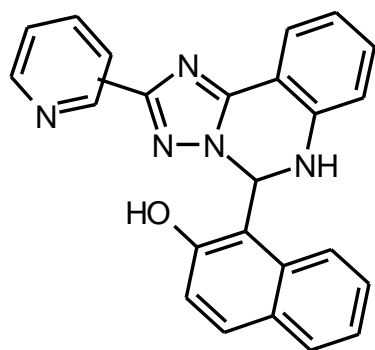
Второе направление исследований связано с созданием олигоядерных координационных соединений на основе 1,2,4-триазолов и его синтетических предшественников. Основная проблема, как было уже указано выше, это отсутствие простых методов получения таких координационных соединений. Основным фактором, обуславливающим такую ситуацию – низкая растворимость комплексов рассматриваемого типа. Использование функционализированных триазолов позволяет увеличить растворимость целевых соединений, однако, число дискретных комплексов, описанных в литературе остается крайне малым.

Общим методом решения указанных задач является подходящая функционализация, т.е. химическое модифицирование триазольного кольца, которое не только определяет строение конечных комплексных соединений, но и их физико-химические свойства. Для решения таких задач перспективным представляется создание лигандов на основе функционализированных 3-пиридин-ил-1,2,4-триазолов. Наличие хелатофорного фрагмента предотвращает образование полимерных структур, в то время как наличие дополнительных функциональных групп обеспечивает определенный способ координации и геометрическое строение координационного полиэдра, сообразно преференциям металла-комплексообразователя.

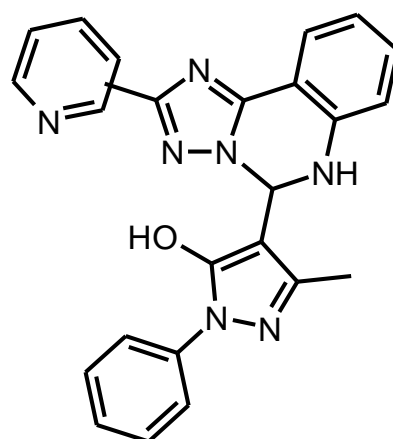
Список лигандов и аббревиатура, используемая в работе, представлены в следующем перечне.



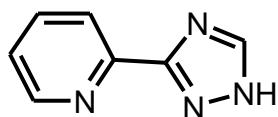
H₂L1 - R1 = R2 = R3 = H, X = OH, 2-Py; H₂L2 - R1 = R2 = R3 = H, X = OH, 3-Py;
 H₂L3 - R1 = R2 = R3 = H, X = OH, 4-Py; H₂L4 - R1 = CH₃, R2 = R3 = H, X = OH, 2-Py;
 H₂L5 - R1 = F, R2 = R3 = H, X = OH, 2-Py; H₂L6 - R1 = Cl, R2 = R3 = H, X = OH, 2-Py;
 H₂L7 - R1 = Br, R2 = R3 = H, X = OH, 2-Py; H₂L8 - R1 = R3 = H, R2 = CH₃, X = OH, 2-Py;
 H₂L9 - R1 = CH₃, R2 = Br, X = OH, 2-Py; H₂L10 - R1 = R3 = H, R2 = Cl, X = OH, 2-Py;
 H₂L11 - R1 = R2 = H, R3 = 5Br, X = OH, 2-Py;
 H₂L12 - R1 = R2 = H, R3 = 4OH, X = OH, 2-Py;
 L13 - R1 = R2 = R3 = X = H, 2-Py.



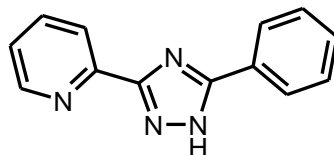
H₂L14 - 2Py
 H₂L15 - 3Py
 H₂L16 - 4Py



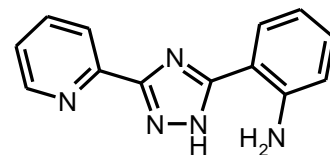
H₂L17 - 2Py
 H₂L18 - 3Py
 H₂L19 - 4Py



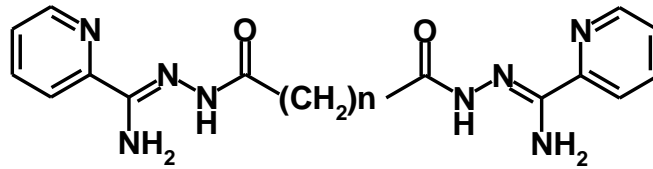
L20



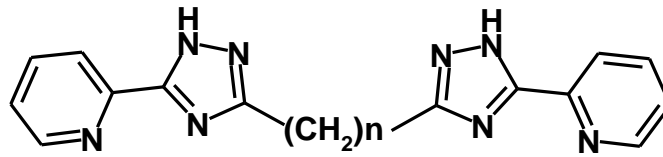
L21



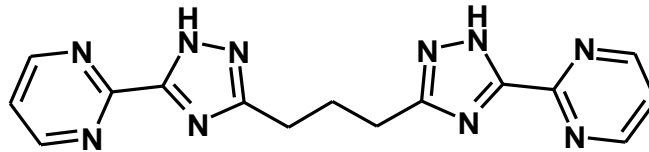
L22



H₄L23 - n = 0, H₄L24 - n = 1,
H₄L25 - n = 2, H₄L26 n = 3



H₂L27 n = 1; H₂L28 n = 2;
H₂L29 n = 3; H₂L30 n = 4.



H₂L31

ГЛАВА 2.

Синтез и идентификация лигандов, координационных соединений и материалов на их основе

2.1 Исходные соединения и материалы

Используемые при синтезе лигандов и координационных соединений коммерчески доступные растворители - этанол, метанол, пропанол-2, этиленгликоль, ДМФА, ДМСО, хлороформ, пиридин, 1,4-диоксан, ацетонитрил, ацетон, диэтиловый эфир фирм Fluka и Aldrich использовали без дополнительной очистки или сушили и очищали с помощью стандартных методик [185].

В синтезе лигандов в качестве исходных реактивов использовали 2-цианопиридин, 3-цианопиридин, 4-цианопиридин, 2-цианопиримидин, салициловый альдегид, бензальдегид, фирм Merck и Aldrich. Гидразиды малоновой, янтарной, глутаровой, адипиновой, антралиновой, бензойной кислот, 2-гидроксинафтаальдегид-1, 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолон-5 синтезировали по описанным в литературе методикам [186-190].

В качестве исходных солей при синтезе координационных соединений использовали: $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{CdSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), AgNO_3 (ч.д.а.), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.). Оксиды лантанидов Ln_2O_3 ($\text{Ln} - \text{La, Eu, Dy, Gd, Sm, Yb, Er}$) (ч.д.а.) и Tb_4O_7 (ч.д.а.) переводили в хлориды соответствующих металлов растворением в минимальном количестве концентрированной соляной кислоты (для тербия с добавлением нескольких капель пероксида водорода) и упариванием полученных растворов.

В качестве вспомогательных реактивов при синтезе лигандов и координационных соединений использовали гидроксид натрия, металлический натрий, муравьиную кислоту, щавелевую кислоту, оксалат калия, оксалат натрия, триэтилентетрамин моногидрат, соляную кислоту, уксусную кислоту.

2.2 Методы исследования синтезированных соединений

Элементный анализ. Содержание металлов установлено на основании данных трилонометрического титрования после термического разложения навески [191]. Анализ на содержание углерода, азота и водорода проводили с использованием анализатора *Perkin–Elmer 240 C* путем сжигания навески образца в токе кислорода с последующим хроматографированием газообразных продуктов сгорания в токе гелия. Точность определения содержания элементов составила 0,1 %.

Инфракрасная спектроскопия. ИК-спектры твёрдых образцов были записаны в интервале 4000-400 см⁻¹ в таблетках KBr на Фурье-спектрометре *Nicolet Nexus 470 FT-IR*. Бромид калия для приготовления таблеток был предварительно высушен и хранился в эксикаторе над хлоридом кальция. Положения полос определялись точностью ±1 см⁻¹. Отнесение полос проводили с помощью данных справочной литературы [192-196].

Термогравиметрический анализ. Термогравиграмы получали на Q-дериватографе системы *Паулик-Паулик-Эрдей* в статической воздушной атмосфере, скорость нагревания 1-10 ° С/мин, держатель образца - керамический тигель без крышки, эталон - прокаленный оксид алюминия.

Электронная спектроскопия. Спектры диффузного отражения поликристаллических образцов, а также спектры поглощения растворов исследуемых соединений в УФ и видимом диапазонах записывали на приборе *Perkin-Elmer Lambda-9 UV/VIS/NIR*. Интенсивность сигналов в СДО измеряли относительно сульфата бария.

Рентгеноструктурный анализ. РСА монокристаллических образцов проводили на автоматическом четырехкружных дифрактометрах *Bruker Smart Apex II*, *Oxford diffraction Xcalibur2* и *Rigaku Vari Max* (MoK- излучение, графитовый монохроматор, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), оборудованных ССД камерой. В общие массивы рефлексов вводили поправки на ослабление и поглощение рентгеновского излучения. Расшифровку проводили прямыми методами с помощью программных пакетов RIGAKU [197] или SHELXL-97 [198-200] и уточняли с помощью метода наименьших квадратов с использованием программы SHELXL-97. Детали рентгенострук-

турного анализа для каждого соединения приведены в Приложении 1. Все описанные структуры задепонированы в Кембриджском банке данных CCDC.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса. ЯМР-спектры на ядрах ^1H и ^{13}C были получены на спектрометре *Bruker VXR-400* (400 МГц), внутренний стандарт Me_4Si (растворитель – DMCO-d_6 или CD_3OD).

ЭПР-спектроскопия. Спектры ЭПР для твердых образцов, жидких и замороженных растворов записаны на спектрометре “*ELEXSYS*” *E-680X* (Bruker) в X-диапазоне. В качестве растворителя использовался метанол или ацетонитрил. В качестве стандарта использовался ДФПГ [201].

Магнетохимические измерения. Температурную зависимость магнитной восприимчивости измеряли в интервале 2-300 К на автоматических магнетометрах *PPMS-9 SQUID* и *MPMS-XL-5* фирмы “Quantum Design” при напряженности внешнего магнитного поля $H = 5000$ Э в процессе охлаждения. Точность измерения магнитной восприимчивости составила $1 \cdot 10^{-7}$ $\text{см}^3/\text{г}$. Перед измерением поликристаллические образцы тщательно истирались в порошок. При расчете молярной магнитной восприимчивости учитывался диамагнитный вклад образца, который оценивался по схеме Паскаля [202] и температурно-независимый парамагнетизм ионов металлов. Обработка данных магнетохимического эксперимента осуществлялась с помощью решения соответствующих спиновых гамильтонианов по методикам, описанным в [202, 203] или использования известных уравнений.

Спектроскопия возбуждения и люминесценции. Спектры возбуждения исследуемых соединений записывали на приборе *Fluorolog-FL 3-22* (*HORIBA Jobin-Yvon Inc.*, Франция) с ксеноновой лампой (450 Вт). Спектры фотолюминесценции для твердых образцов и растворов были записаны при комнатной температуре на приборах *Fluorolog-FL 3-22* (*HORIBA Jobin-Yvon Inc.*) и на дифракционном спектрометре *СДЛ-1* (*ЛОМО*) с фотоумножителем $\Phi\text{ЭУ-62}$. Значения энергий триплетных уровней соответствующих лигандов определяли по данным спектров фосфоресценции комплексов с гадолинием(III) при температуре 77 К. Квантовый выход люминесценции для твердых образцов измерялся также абсолютным методом с использованной интеграционной сферы [204,205]

Относительный квантовый выход люминесценции для растворов рассчитывался по формуле:

$$Q = \frac{S}{S_{\text{эт}}} \times \frac{A}{A_{\text{эм}}},$$

где S – площадь под кривой спектра люминесценции, A – поглощение при длине волны возбуждения. Для твердых образцов квантовый выход был рассчитан по формуле

$$Q = \frac{S}{S_{\text{эт}}} \times \frac{(1 - R)}{(1 - R_{\text{эт}})},$$

где R – коэффициент отражения.

В качестве эталонов были использованы: хинин сульфат, родамин В и салицилат натрия, точность измерений составила 10 % [206].

Время жизни фотолюминесценции было определено с помощью прибора *Horiba Fluorocube* с использованием LED источника возбуждения с длиной волны 365 нм.

Исследование электролюминесценции. Спектры электролюминесценции были записаны на спектрометре *S2000 Ocean Optics* и спектрофлуориметре *CM2203*. Вольтамперные характеристики определены с помощью устройства *Keithley 2400*.

2.3 Синтез лигандов

Лиганды, используемые при синтезе координационных соединений, были выделены в чистом виде и охарактеризованы спектральными методами и данными элементного анализа.

3-(Пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол [207]. 2-Цианопиридин (50 ммоль, 5,25 г) растворили в 10 мл этанола и добавили эквивалентное количество гидразин-гидрата. Полученный раствор перемешивали 8 часов при комнатной температуре. Затем полученный раствор оставили на ночь в холодильнике. Выпавшие кристаллы отфильтровали, промыли холодным этанолом и высушили на воздухе. Полученный пиколиламидразон порциями добавляли к 25 мл муравьиной кислоты. Смесь медленно нагревали до кипения и кипятили 5 часов. Далее реакционную смесь упарили на роторном испарителе. Остаток обработали водой и затем раствором соды до

нейтральной среды. Отфильтровали и перекристаллизовали из смеси метанол - диэтиловый эфир. Выход 53%.

3-(Пиридин-2-ил)-5-фенил-1,2,4-триазол. 2-Цианопиридин (40 ммоль, 4,2 г) растворяли в безводном метаноле. К полученному раствору добавили 0,2 г металлического натрия и оставили на 30 минут. Затем к реакционной смеси добавили гидразид бензойной кислоты (30 ммоль 4,1 г) и пять капель ледяной уксусной кислоты. Смесь перемешивали при нагревании в течение 1 часа. Выпавший осадок отфильтровали, промыли холодным метанолом, высушили на воздухе. Высушенные кристаллы нагревали до температуры плавления на песчаной бане. Нагревание продолжали до окончания выделения пузырьков, затем плав охладили и перекристаллизовали из водного этанола. Выход составил 57 %.

3-(Пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1,2,4-триазол. 2-Цианопиридин (40 ммоль, 4,2 г) растворили в безводном метаноле. К полученному раствору добавили 0,2 г металлического натрия и оставили на 30 минут. Затем к реакционной смеси добавили гидразид бензойной кислоты (30 ммоль 4,6 г) и пять капель ледяной уксусной кислоты. Смесь кипятили на водяной бане 1 час. Выпавший осадок отфильтровали, промыли холодным метанолом и высушили на воздухе. Полученные кристаллы нагревали до температуры плавления на песчаной бане. Нагревание продолжали до окончания выделения пузырьков, затем плав охладили. Выход близок к количественному. Для спектральных исследований триазол перекристаллизовали из этанола. Аналогично были получены 3-(пиридин-3-ил)-5-(2-аминофенил)-1,2,4-триазол и 3-(пиридин-4-ил)-5-(2-аминофенил)-1,2,4-триазол с использованием 3-цианопиридина и 4-цианопиридина в качестве исходных реагентов.

Синтез 5-(R-фенил)-2-пиридил-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триаза-индолизинов. Соответствующий 3-пиридил-5-(2-амино-4-R-фенил)-1H-1,2,4-триазол (4 ммоль) растворили в 20 мл горячего этанола. К полученному раствору добавили 4,2 ммоль соответствующего альдегида. Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке при нагревании в течение часа. Раствор охладили, выпавший осадок отфильтровали, промыли холодным этанолом, высушили на воздухе, а затем в вакууме. Выход составил 75-87%.

Биспиколиламидразоны щавелевой, малоновой, янтарной и глутаровой кислот. 2-Цианопиридин (10,5 г, 0,1 моль) растворили в 50 мл метанола добавили

0,2 г металлического натрия и выдержали при комнатной температуре 30 минут. Затем к полученному раствору добавили 5 капель уксусной кислоты и 0,04 моль дигидразида соответствующей дикарбоновой кислоты. Смесь кипятили при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке 6-8 часов. Полученную реакционную смесь охладили, осадок фильтровали под вакуумом и тщательно промыли холодным этанолом. Выход амидразонов составил 65-86 %.

1,1-Бис((5-пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)метан, 1,2-бис((5-пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)этан, 1,3-бис((5-пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)пропан, 1,4-бис((5-пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)бутан. Спейсерированные биспиридиотриазолилалканы получали путем циклизации соответствующих амидразонов по двум методикам.

Метод 1. Биспиколиламидразон соответствующей дикарбоновой кислоты (0,01 моль) тщательно истерали в порошок и поместили в химический стакан. Реакционную смесь поместили в предварительно нагретую до температуры 240-260 °С песчаную баню. Смесь нагрели до начала плавления и выдержали 3-5 минут. Полученный плав, который представляет собой практически чистый бистриазол, охладили и измельчили. Выход количественный.

Метод 2. Биспиколиламидразон соответствующей дикарбоновой кислоты (0,04 моль) смешали с 30 мл этиленгликоля. Полученную смесь медленно нагрели до кипения и кипятили 2 часа. В ходе кипячения происходило растворение амидразона и образование прозрачного раствора. Полученный раствор охладили и вылили в 200 мл холодной воды. Образовавшийся осадок отфильтровали, перекристаллизовали из водного этанола. Соответствующие бистриазолы получили с выходом 46-84 %.

1,3-Бис((5-пиримидин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)пропан H₂L31. 2-Цианопиримидин (6,3 г, 0,05 моль) растворяли в 30 мл метанола добавили 0,2 г металлического натрия и выдержали при комнатной температуре 30 минут. К полученному раствору добавили 5 капель уксусной кислоты и дигидразид глутаровой кислоты (3,2 г 0,02 моль). Смесь кипятили при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке 5 часов. В ходе реакции наблюдалось сначала полное растворение, а затем образование кремового осадка. Реакционную смесь охладили, отфильтровали, промыли холодным метанолом. Высушенный амидразон смешивали с 30 мл этиленгликоля и кипятили 3 часа. Охлажденный раствор вылили в 100 мл воды и оста-

вили на ночь в холодильнике. Образовавшийся объемный осадок, который отфильтровали, промыли водой и эфиром. Выход 76 %.

2.4 Синтез координационных соединений

Координационные соединения были охарактеризованы спектральными методами, элементным и термогравиметрическим анализом. Результаты элементного анализа всех синтезированных комплексов представлены в Приложении 2.

Синтез $Zn_2(L1)_2 \cdot 0,5EtOH$ (K1). Раствор 250 мг (2,1 ммоль) салицилового альдегида в 10 мл этанола добавили к раствору 472 мг (2 ммоль) 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1H-1,2,4-триазола в 10 мл этанола. Полученную реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке при нагревании в течение часа. К образовавшейся суспензии добавили 438 мг (2 ммоль) дигидрата ацетата цинка и 10 мл ДМСО до растворения и перемешивали еще 2 часа. Реакционную смесь медленно охладили, образовавшийся осадок оставили на ночь под маточным раствором, отфильтровали, промыли спиртом, высушили на воздухе. В результате получили 630 мг мелкокристаллического порошка желтого цвета. Выход продукта составил 75% от теоретического в пересчете на триазол.

Аналогично были получены: $ZnL2 \cdot EtOH$ (K2) (выход 65%); $ZnL3 \cdot EtOH$ (K3) (76%); $Zn_2(L4)_2 \cdot 2EtOH$ (K4) (65%); $Zn_2(L5)_2 \cdot EtOH$ (K5) (71%); $Zn_2(L6)_2 \cdot EtOH$ (K6) (70%); $Zn_2(L7)_2 \cdot EtOH$ (K7) (68%); $Zn_2(L8)_2 \cdot EtOH$ (K8) (79%); $Zn_2(L9)_2 \cdot 2EtOH$ (K9) (87%); $Zn_2(L10)_2 \cdot EtOH$ (K10) (65%); $Zn_2(L11)_2 \cdot 2EtOH$ (K11) (65%); $Zn_2(L12)_2 \cdot 2EtOH$ (K12) (86%).

Синтез $Zn_2(L1)_2 \cdot 2H_2O \cdot 2C_4H_8O_2$ (K13). К суспензии H_2L1 682 мг (2,1 ммоль) в 20 мл диоксана добавили 400 мг моногидрата ацетата меди(II) (2 ммоль). Смесь кипятили при перемешивании в течение 1 часа до растворения смеси. Полученный раствор отфильтровали и оставили медленно кристаллизоваться на воздухе. На следующие сутки образовались крупные желтые кристаллы, которые отфильтровали, промыли диоксаном и высушили на воздухе. Выход 38%. Аналогично был получен: $Cu_2(L1)_2 \cdot 2H_2O \cdot 2C_4H_8O_2$ (K14) (выход 15 %).

Синтез $Cd_2(H_2L1)_2(CH_3COO)_4 \cdot 3EtOH$ (K15). К суспензии 1,05 г (3 ммоль) H_2L1 в 10 мл 96 %-ного этанола добавляли 3 ммоль ацетата кадмия и перемешива-

ли 2 часа при нагревании. Образовавшийся осадок оставляли на ночь под маточным раствором, отфильтровывали, промывали спиртом и высушивали на воздухе. Получили 1,40 г мелких кристаллов бледно-желтого цвета. Выход соединения составил 73 %. Кристаллы, подходящие для рентгеноструктурного исследования были получены перекристаллизацией из этанола.

Синтез $Zn(L13)(OAc)_2 \cdot i\text{-PrOH}$ (K16). Дигидрат ацетата цинка 657 мг (3 ммоль) добавили к суспензии 1,05 г L13 (3 ммоль) в 10 мл изопропанола спирта. Суспензию перемешивали при нагревании 2 часа до растворения лиганда. При охлаждении образовался белый кристаллический осадок, который выдержали над маточным раствором и отфильтровали, промыли холодным *i*-PrOH и высушили на воздухе. После перекристаллизации из изопропилового спирта выход составил 65%.

Синтез $Cd(L13)(OAc)_2 \cdot 2EtOH$ (K17). К суспензии 1,05 г (3 ммоль) L13 в 10 мл 96 %-ного этанола добавляли 3 ммоль ацетата кадмия и перемешивали 1 час при нагревании. Полученный прозрачный раствор охладили, образовавшийся белый мелкокристаллический осадок, выдержали над маточным раствором и отфильтровали, промыли холодным этанолом и высушили на воздухе. Выход составил 48%.

Синтез $Ag(L13)_2NO_3$ (K18). К суспензии 975 мг (3 ммоль) L13 в 10 мл MeOH добавили 253 мг (1,5 ммоль) $AgNO_3$ и перемешивали 2 часа при нагревании. Полученный раствор упарили до половины объема. Выпавший осадок оставили на ночь под маточным раствором, отфильтровали, промыли метанолом и высушили на воздухе. Выход комплекса 68%.

Синтез $Zn_2(L14)_2 \cdot 2EtOH$ (K19), $ZnL15 \cdot EtOH$ (K20), $ZnL16 \cdot EtOH$ (K21). Раствор 2,1 ммоль 2-гидрокси-нафтаальдегида-1 в 10 мл этанола добавили к раствору 472 мг (2 ммоль) соответствующего 3-(пиридил)-5-(2-аминофенил)-1H-1,2,4-триазола в 10 мл этанола. Полученную реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке при нагревании в течение 3 часов. К образовавшейся суспензии добавили 438 мг (2 ммоль) дигидрата ацетата цинка и перемешивали еще 2 часа. Осадок оставили на ночь под маточным раствором, отфильтровали, промыли спиртом и высушили на воздухе. Выход целевых комплексов составляет 61-77%.

Синтез $Zn_2(L17)_2 \cdot EtOH$ (K22), $ZnL18 \cdot 2EtOH$ (K23), $ZnL19 \cdot EtOH$ (K24). Раствор 2,1 ммоль 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолона-5 в 25 мл этанола доба-

вили к раствору 472 мг (2 ммоль) соответствующего 3-(пиридил)-5-(2-аминофенил)-1H-1,2,4-триазола в 10 мл этанола. Полученную реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке при нагревании в течение часа. К образовавшейся суспензии добавили 438 мг (2 ммоль) дигидрата ацетата цинка и перемешивали еще 2 часа. Осадок оставили на ночь под маточным раствором, отфильтровали, промыли спиртом и высушили на воздухе. Выход целевых комплексов составил 79-91%.

Синтез аддуктов трисдибензоилметанатных комплексов лантанидов и пиридилтриазолов (общая методика). Гидраты трисдибензоилметанатов соответствующих лантанидов (10 ммоль) растворяли в безводном метаноле. К полученному раствору добавляли 10 ммоль пиридилтриазола (L13, L20, L21, L22). Смесь перемешивали при нагревании до полного растворения. Полученные растворы упаривались до половины объема. Выпавшие осадки отфильтровывали. Если кристаллизация не происходила, целевые соединения высаживали диэтиловым эфиром. Выход составил 41-87%. Таким образом были получены:

Eu(Dbm)₃L13 (K25), Sm(Dbm)₃L13 (K26), Yb(Dbm)₃L13 (K27), Nd(Dbm)₃L13 (K28), Er(Dbm)₃L13 (K29).

Eu(Dbm)₃L20 (K30), Sm(Dbm)₃L20 (K31), Yb(Dbm)₃L20 (K32), Nd(Dbm)₃L20 (K33), Er(Dbm)₃L20 CH₃OH (K34).

Eu(Dbm)₃L21 (K35), Sm(Dbm)₃L21 (K36), Yb(Dbm)₃L21 (K37), Nd(Dbm)₃L21 (K38), Er(Dbm)₃L21·MeOH (K39).

Eu(Dbm)₃L22·2MeOH (K40), Sm(Dbm)₃L22·MeOH (K41), Yb(Dbm)₃L22 (K42), Nd(Dbm)₃L22·MeOH (K43), Er(Dbm)₃L22 (K44).

Синтез аддуктов трисацетилацетонатных комплексов лантанидов и 5-фенил-2-(2'-пиридил)-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизина и 3-(пиридин-2-ил)-5-фенил-1,2,4-триазола. Гидраты трисацетилацетонатов соответствующих лантанидов (10 ммоль) растворяли в ацетоне. К полученному раствору добавляли 10 ммоль L13 или L21. Смесь перемешивали при нагревании до полного растворения. Полученные растворы оставляли кристаллизоваться на воздухе. Через сутки образовавшиеся кристаллы отфильтровывали, промывали ацетоном, высушивали на воздухе. Выход составил 58-76%. Таким образом были получены:

La(acac)₃L13 (K45), Tb(acac)₃L13 (K46), Eu(acac)₃L13 (K47), Sm(acac)₃L13 (K48), Nd(acac)₃L13 (K49), Yb(acac)₃L13 (K50), Eu(acac)₃L20·2MeOH (K51), Tb(acac)₃L21 (K52), Eu(acac)₃L21·MeOH (K53), Sm(acac)₃L21·MeOH (K54), Nd(acac)₃L21 (K55), Yb(acac)₃L21 (K56), Eu(acac)₃L22 MeOH (K57).

Координационные соединения с 3d-металлов с биспиколиламидазонами.

Синтез Cu₂(H₂L24)(HL24)(ClO₄)₃·CH₃CN (K58), Cu₂(H₂L25)₂(ClO₄)₄·2CH₃CN (K59), Cu₂(H₂L26)₂(ClO₄)₄·4H₂O (K60). Биспиколиламидазон (0,001 моль) смешивали с 20 мл смеси метанол-ацетонитрил 1:1. К полученной суспензии добавляли раствор перхлората меди(II) в 10 мл смеси метанол-ацетонитрил. Реакция сопровождалась растворением исходных соединений. Через 30 минут наблюдалось образование объемного осадка, который растворялся добавлением 5 мл воды. Прозрачный раствор оставляли кристаллизоваться на воздухе. Через 1-2 дня целевые комплексы образовывали мелкие кристаллы темно-зеленого цвета, которые фильтровали, промывали метанолом и сушили на воздухе. Выход составил 48-64%.

Синтез Fe₂(H₂L24)₂(ClO₄)₄·4H₂O (K62), Fe₂(H₂L25)₂(ClO₄)₄·2H₂O (K63), Fe₂(H₂L26)₂(ClO₄)₄·2H₂O (K64). В колбе Шленка под током аргона смешивали H₂L24-H₂L26 (0,001 моль) с 20 мл метанола, предварительно обработанного пропусканием аргона в течение 20 минут для удаления растворенного кислорода. К полученной суспензии добавляли раствор перхлората железа(II) в 10 мл смеси метанол-вода и следовые количества аскорбиновой кислоты. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 6 часов. В процессе перемешивания образовались мелкие кристаллы красного цвета, который отфильтровали в инертной атмосфере, промыли метанолом и высушили в вакууме. Выход 68-76%. Комплекс Mn₂(H₂L26)₂(ClO₄)₄·2H₂O (K61) получили аналогично K64.

Координационные соединения с 4f-металлов с биспиколиламидазонами.

Синтез [Dy₄(HL23)₄(H₂L23)₂(NO₃)₄](NO₃)₄·4CH₃OH (K65), [Tb₄(HL23)₄(H₂L23)₂(NO₃)₄](NO₃)₄·4H₂O (K66), [Gd₄(HL23)₄(H₂L23)₂(NO₃)₄](NO₃)₄·4H₂O (K67).

Биспиколиламидразон $\text{H}_2\text{L23}$ (0,001 моль) смешивали с 20 мл метанола. К полученной суспензии добавляли раствор нитрата соответствующего лантанида в 10 мл метанола. Реакция сопровождалась растворением исходных соединений. Полученный раствор медленно упаривали на воздухе. Через 2 суток образовывались большие кристаллы желтого цвета. Выход 39-51%.

**Синтез $[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{L24})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (K68),
 $[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{L24})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (K69),
 $[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{L25})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (K70),
 $[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{L25})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (K71).**

Биспиколиламидразоны $\text{H}_2\text{L24}$ - $\text{H}_2\text{L25}$ (0,001 моль) смешивали с 20 мл метанола. К полученной суспензии добавляли раствор нитрата соответствующего металла (0,001 моль в 10 мл воды). Реакция сопровождалась растворением исходных соединений. Полученный раствор упаривали досуха. Сухой остаток перекристаллизовывали из смеси метанол-вода. Кристаллы целевых комплексов образовались через 7-10 дней. Выход составил 24-45%.

Координационные соединения 3d-металлов со спейсерированными биспиридиитриазолилалканами.

Синтез $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L27})_4](\text{ClO}_4)_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (K72). Бис(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)метан (0,302 г, 1 ммоль) суспендировали в смеси вода-МеОН (1:1 по объему) (10 мл), к полученной суспензии добавили раствор $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,371 г, 1 ммоль) в 10 мл МеОН. Реакционную смесь перемешивали при нагревании 3 часа. Полученный раствор отфильтровали и оставили для медленного упаривания на воздухе. Через 2 дня образовались большие призматические кристаллы синего цвета. Кристалли отфильтровали, промыли холодным метанолом, высушили на воздухе. Выход 36%.

Синтез $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{L27})_4(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (K73). Бис(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)метан (0,302 г, 1 ммоль) суспендировали в смеси вода-ЕтОН (1:2 по объему) (10 мл), к полученной суспензии добавили кристаллический $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,293 г, 1 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при нагревании 3 часа до полного растворения компонентов. Полученный раствор отфильтровали и оставили для медленного упаривания на воздухе. Через 10 дней образовались призматические кристаллы коричневатого-розового цвета. Кристалли

отфильтровали, промыли холодным этанолом, высушили на воздухе. Выход 41%.

Синтез $\text{Cu}(\text{H}_2\text{L28})](\text{ClO}_4)_2$ (K74). 1,2-Бис(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)этан (0,316 г, 1 ммоль) растворили в смеси вода-MeOH (1:1 по объему) (20 мл), к полученному раствору добавили $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,371 г, 1 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре до полного растворения реагентов. Прозрачный раствор оставили кристаллизоваться на воздухе. Через три дня образовались синие призматические кристаллы, которые отфильтровали, промыли холодным метанолом и высушили на воздухе. Выход 52%.

Синтез $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L28})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (K75), $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L29})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (K76), $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L30})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (K77). Соответствующий (5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)алкан (0,002 моль) суспендировали в 20 мл смеси метанол-вода, добавили дигидрат хлорида меди(II) (342 мг, 0,002 моль) и перемешивали полученную смесь на магнитной мешалке на холоду до полного растворения лиганда. Раствор упарили на воздухе до половины объема, выпавшие кристаллы сине-зеленого цвета отфильтровали и высушили на воздухе. Выход составил 51-78%.

Синтез $[\text{Cu}_2(\text{HL29})\text{Cl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (K78) Бис(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)метан (0,302 г, 1 ммоль) суспендировали в смеси вода-MeOH (1:1 по объему) (10 мл), к полученной суспензии добавили раствор $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,171 г, 1 ммоль) в 10 мл MeOH. Перемешивали полученную смесь на магнитной мешалке на холоду до полного растворения лиганда. К полученному раствору добавили дополнительно $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,171 г, 1 ммоль). Практически сразу образовался светло-зеленый осадок, который перемешивали еще 1 час. Выпавшие кристаллы отфильтровали и перекристаллизовали из смеси 1,4-диоксан-вода и высушили на воздухе. Выход составил 34%.

Синтез $[\text{Cu}_3(\text{L27})_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (K79). Бис(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)метан (0,302 г, 1 ммоль) суспендировали в смеси вода-MeOH (1:1 по объему) (10 мл), к полученной суспензии добавили раствор $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,371 г, 1 ммоль) в 10 мл MeOH. Реакционную смесь перемешивали комнатной температуре до образования прозрачного раствора, и добавили 85 мг гидроксида натрия. Через 30 минут образовался светло-синий осадок, который отфильтровали, промыли метанолом, перекристаллизовали из смеси метанол-вода. Выход 57%.

Синтез $[\text{Cu}_2(\text{HL29})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (K80). 1,3-(5-Пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)пропан (664 мг, 0,002 моль) суспендировали в 20 мл смеси ацетон-вода, добавили гексагидрат перхлората меди(II) (742 мг, 0,002 моль) и перемешивали полученную смесь на магнитной мешалке на холоду до полного растворения лиганда. Затем добавляли 112 мг гидроксида калия в 5 мл воды, что приводило к изменению цвета раствора с синего на зеленый. Прозрачный раствор оставили кристаллизоваться на ночь. Образовались крупные игольчатые кристаллы темно-зеленого цвета. Выход 61%.

Синтез $[\text{Cu}_2(\text{HL29})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (K81) и $[\text{Cu}_2(\text{HL29})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (K82) были получены аналогично **K80**, с использованием оксалата калия и избытка лиганда в качестве депротонирующих агентов и водного метанола в качестве растворителя.

Синтез $[\text{Cu}_2(\text{HL29})(\text{L29})\text{Cu}(\text{teta})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (K83). 1,3-(5-Пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)пропан (365 мг, 0,0011 моль) суспендировали в 20 мл смеси ацетон-вода (5:1) и добавили раствор гексагидрата перхлората меди(II) (745 мг, 0,002 моль) и гидрата триэтилентетрамина (330 мг, 0,002 моль) в 10 мл воды. Полученный темно-синий раствор перемешивали 1 час при умеренном нагревании, фильтровали и оставляли кристаллизоваться на воздухе. Через сутки образовались крупные призматические кристаллы, которые отфильтровали и промыли небольшим количеством холодного ацетона. Выход 62 %.

Синтез μ -оксалатных димеров 3d-металлов и 1,3-бис(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)пропана и 1,4-бис(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)бутана.

Синтез $[\text{Cu}_2\text{Ox}(\text{H}_2\text{L29})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (K84). 1,3-(5-Пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)пропан (365 мг, 0,0011 моль) суспендировали в 20 мл смеси ацетон-вода, добавили гексагидрата перхлората меди(II) (371 мг, 0,002 моль) и перемешивали полученную смесь на магнитной мешалке на холоду до полного растворения лиганда. Затем добавляли 63 мг кристаллического дигидрата щавелевой кислоты и продолжали перемешивание. Через 10 минут образовался темно-синий осадок, который отфильтровали, промыли холодным метанолом, перекристаллизовали из смеси метанол-вода и получили темно-синие призматические кристаллы. Выход 54%.

Аналогично были получены $[\text{Fe}_2\text{Ox}(\text{H}_2\text{L29})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (K85) $[\text{Co}_2\text{Ox}(\text{H}_2\text{L29})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (K86). Синтез проводили в колбе Шленка под током аргона для предотвращения окисления.

Синтез $\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L29})_2\text{Ox}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeOH}$ (K87) 1,3-(5-Пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)пропан (365 мг, 0,0011 моль) суспендировали в 20 мл смеси ацетон-вода, добавили гексагидрат перхлората никеля(II) (371 мг, 0,002 моль) и перемешивали полученную смесь на магнитной мешалке на холоду до полного растворения лиганда. Затем добавляли 88 мг кристаллического оксалата калия и продолжали перемешивание. Через 10 минут образовался светло-синий осадок, который отфильтровали, промыли холодным метанолом, перекристаллизовали из смеси метанол-вода и получили темно-голубые призматические кристаллы. Выход 65%.

Синтез $[\text{Fe}_2\text{Ox}(\text{H}_2\text{L30})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (K88) и $[\text{Co}_2\text{Ox}(\text{H}_2\text{L30})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (K89).

1,4-(5-Пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)бутан (380 мг, 0,0011 моль) поместили в колбу Шленка и суспендировали в 20 мл водного ацетона. Под током аргона добавили гексагидрат тетрафторобората железа(II) или кобальта(II) (0,001 моль) и перемешивали полученную смесь на магнитной мешалке на холоду до полного растворения лиганда. Затем добавляли 63 мг кристаллического дигидрата щавелевой кислоты и продолжали перемешивание. Через 10-15 минут образовался осадок, который отфильтровали, промыли холодным ацетоном, высушили на воздухе. Выход 64-77%.

Синтез $\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L30})_2\text{Ox}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (K90). 1,4-(5-Пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)бутан (380 мг, 0,0011 моль) суспендировали в 20 мл смеси ацетон-вода и добавили гексагидрат перхлората никеля(II) (371 мг, 0,002 моль) и перемешивали полученную смесь на магнитной мешалке на холоду до полного растворения лиганда. Затем добавляли 88 мг кристаллического оксалата калия и продолжали перемешивание. Через 10 минут образовался светло-синий осадок, который отфильтровали, промыли холодным метанолом, перекристаллизовали из смеси ацетон-вода и получили темно-голубые призматические кристаллы. Выход 62%.

Синтез $[\{\mu\text{-CuCl}_2\}\{\mu\text{-Cl}\}\text{Cu}(\text{HL31})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2\}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (K91). К суспензии 1,3-(5-пиримидин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)пропана (334 мг, 0,001 моль) в смеси метанол-вода добавили дигидрат хлорида меди(II) (171 мг, 0,001 моль). Смесь переме-

шивали 1 час при нагревании на магнитной мешалке, отфильтровали и оставили кристаллизоваться. Через 5 дней образовались мелкие игольчатые кристаллы зеленого цвета. Выход 38%.

Синтез $[\text{Cu}_2(\text{HL31})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (K92). К суспензии 1,3-(5-Пиримидин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)пропана (334 мг, 0,001 моль) в смеси метанол-вода добавили гексагидрат перхлората меди(II) (371 мг, 0,001 моль) и перемешивали полученную смесь на магнитной мешалке на холоду до полного растворения лиганда. Прозрачный раствор оставили кристаллизоваться. Через 3 дня образовались изумрудно-зеленые кристаллы. Выход 26%.

Синтез $[\text{Cu}_2(\text{HL31})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ (K93). К суспензии 1,3-(5-Пиримидин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)пропана (334 мг, 0,001 моль) в смеси метанол-вода добавили тригидрат нитрата меди(II) (242 мг, 0,001 моль) и перемешивали полученную смесь на магнитной мешалке на холоду до полного растворения лиганда. Прозрачный раствор оставили кристаллизоваться. Через 1 день образовались темно-синие кристаллы. Выход 64%.

Координационные соединения лантанидов и спейсерированных пиримидилтриазолов.

Синтез молекулярных гетеролигандных комплексов

Метод 1. $\text{Ln}(\text{dbm})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$) в количестве 3 ммоль растворили в 20 мл безводного метанола. К полученному раствору добавили 3 ммоль соответствующего триазола ($\text{H}_2\text{L27-30}$), полученную смесь кипятили при перемешивании на магнитной мешалке в течение 3 часов. Полученный раствор фильтровали горячим. При охлаждении фильтрата образовались бесцветные кристаллы, которые отфильтровали и высушили на воздухе. Выход составил 32 – 56 %.

По такой же методике были получены **$\text{Eu}(\text{dbm})_2\text{HL27}$ (K94), $\text{Eu}(\text{dbm})_2\text{HL28}$ (K95), $\text{Eu}(\text{dbm})_2\text{HL29}$ (K96), $\text{Eu}(\text{dbm})_2\text{HL30}$ (K97), $\text{Sm}(\text{dbm})_2\text{HL27}$ (K98), $\text{Sm}(\text{dbm})_2\text{HL28} \cdot \text{EtOH}$ (K99), $\text{Sm}(\text{dbm})_2\text{HL29}$ (K100), $\text{Sm}(\text{dbm})_2\text{HL30}$ (K101).**

Метод 2. Хлорид или нитрат соответствующего лантанида (0,001 моль) добавляли к этанольному раствору, содержащему 0,001 моль спейсерированного триазола и 0,002 моль дикетона. Смесь перемешивали до полного растворения исходных соединений. Затем добавили 3 мл 1 М раствора гидроксида натрия. Смесь продолжа-

ли перемешивать при нагревании. В ряде случаев в ходе реакции образовался осадок, который собирали фильтрованием. Для остальных растворов целевые комплексы были высажены водой. Выделенные координационные соединения перекристаллизовали из подходящего растворителя. По такой методике были получены **K94-K101** и **Nd(dbm)₂HL27·EtOH (K102)**, **Nd(dbm)₂HL28 (K103)**, **Nd(dbm)₂HL29 (K104)**, **Nd(dbm)₂HL30 (K105)**, **Yb(dbm)₂HL27 (K106)**, **Yb(dbm)₂HL28 (K107)**, **Yb(dbm)₂HL29 (K108)**, **Yb(dbm)₂HL30 (K109)**, **Er(dbm)₂HL27·EtOH (K110)**, **Er(dbm)₂HL28 (K111)**, **Er(dbm)₂HL29 (K112)**, **Er(dbm)₂HL30 (K113)**, **La(dbm)₂HL27·EtOH (K114)**, **La(dbm)₂HL28·EtOH (K115)**, **La(dbm)₂HL29 (K116)**, **La(dbm)₂HL30 (K117)**, **Eu(TFA)₂HL27·2MeOH (K118)**, **Eu(HFA)₂HL27 (K119)**, **Eu(TTA)₂HL27 (K120)**, **Eu(BAA)₂HL27 (K121)**, **Eu(TEA)₂HL27·MeOH (K122)**, **Eu(BTM)₂HL27·2MeOH (K123)**.

Синтез катионных комплексов. Хлорид или нитрат соответствующего лантанида (0,001 моль) добавляли к водно-метанольному раствору содержащему 0,001 моль спейсерированного триазола и 0,002 моль ацетилацетона. Смесь перемешивали до полного растворения исходных соединений. Затем добавляли 3 мл 1 М раствора гидроксида натрия. Смесь продолжили перемешивать при нагревании 2 часа, затем отфильтровали и оставили кристаллизоваться на воздухе. Целевые комплексы были получены через 2 дня в виде бесцветных (для неодима – розовых) призматических кристаллов. Выход 38-54%. По данной методике получены: **[Tb(Асас)₂H₂L27](NO₃)·MeOH (K124)**, **[Tb(Асас)₂H₂L28](NO₃)·2MeOH (K125)**, **[Tb(Асас)₂H₂L29]Cl (K126)**, **[Eu(Асас)₂H₂L29]Cl (K127)**, **[Dy(Асас)₂H₂L29]Cl (K128)**, **[Sm(Асас)₂H₂L29]Cl (K129)**, **[Nd(Асас)₂H₂L29]Cl (K130)**, **[Yb(Асас)₂H₂L29]Cl (K131)**, **[La(Асас)₂H₂L29]Cl (K132)**

Синтез гомолигандных комплексов. Хлорид или нитрат соответствующего лантанида (0,001 моль) добавляли к водно-метанольному раствору, содержащему 0,002 моль 1,1-бис(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)метана. Смесь перемешивали до полного растворения исходных соединений. Затем добавляли раствор аммиака до pH = 8. Смесь продолжили перемешивать при нагревании 2 часа, затем отфильтровали и оставили кристаллизоваться на воздухе. Через 2-3 дня целевые ком-

плексы образовали крупные призматические кристаллы. По данной методике получены:

**[Tb(HL27)(L27)(H₂O)]·6H₂O (K133), [Eu(HL27)(L27)(H₂O)]·6H₂O (K134),
[Sm(HL27)(L27)(H₂O)]·6H₂O (K135), [Dy(HL27)(L27)(H₂O)]·6H₂O (K136),
[Nd(HL27)(L27)(H₂O)]·6H₂O (K137), [Gd(HL27)(L27)(H₂O)]·6H₂O (K138).**

ГЛАВА 3.

Координационные соединения 3d-металлов и

5-(R-фенил)-2-пиридил-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизинов

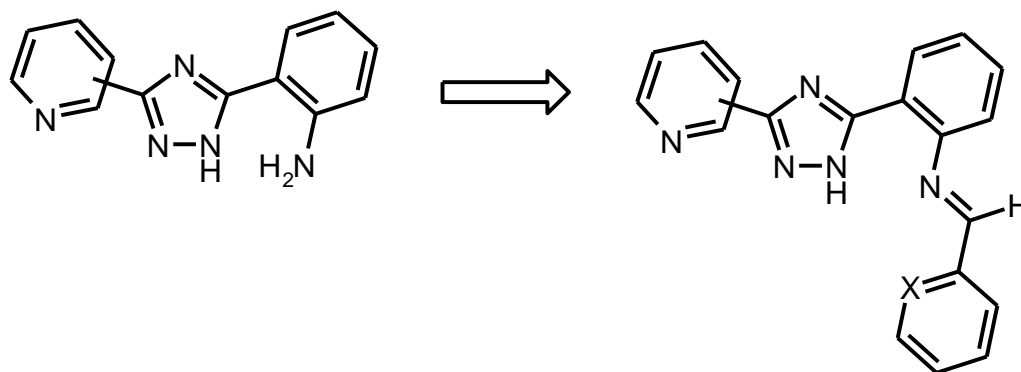
Как уже отмечалось в литературном обзоре, 1,2,4-триазол и его производные представляют собой удобный класс лигандов для молекулярного дизайна комплексов, обладающих широким спектром интересных физико-химических свойств. Одним из перспективных и недостаточно изученных направлений исследований таких соединений является создание эффективных люминофоров и оптических материалов на их основе. Подавляющее число координационных соединений 1,2,4-триазолов, для которых регистрируется фотолюминесценция, относится к полимерным катионным комплексам, что является одной из причин их низкой растворимости в малополярных растворителях. Данный факт существенно затрудняет применение соединений данного типа для создания новых оптических материалов. Одним из способов повышения растворимости комплексов может быть переход от ионных к молекулярным соединениям. Для решения такой задачи перспективным представляется введение дополнительных функциональных групп в молекулу 1,2,4-триазола, которые с одной стороны должны насытить координационные возможности центрального атома, а с другой компенсировать его положительный заряд. Одним перспективных направлений функционализации триазолов для решения поставленных задач является введение азометиновых хелатофорных групп. Широкая возможность управления фотолюминесцентными свойствами таких соединений за счет варьирования электронной и геометрической природы заместителей определяет интерес к таким лигандам [125, 208, 209]. Между тем строение и свойства азометиновых производных триазола являются недостаточно изученными, как с точки зрения фотофизических свойств, так координирующей способности.

3.1 Строение и фотофизические свойства

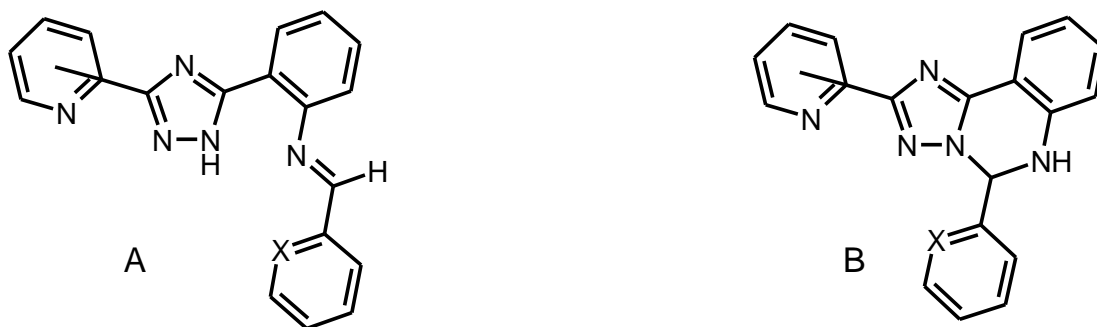
5-(R-фенил)-2-пиридил-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизинов

3-Пиридин-5-(2-аминофенил)-1,2,4-триазол является удобной матрицей для получения пролигандов с указанными выше свойствами. Конденсация альдегидов с

таким гетероциклом, позволяет получать молекулярные системы с оптимальным расположением донорных атомов для образования хелатных циклов.



Однако за счет наличия NH-гетероцикла подобная конденсация может приводить к образованию двух изомерных форм продуктов реакции: линейной, азометиновой (**A**) и циклической, дигидротриазиндолизиновой (**B**).



Данные ЯМР и ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что реакция конденсации носит общий характер и в свободном состоянии H₂L1-H₂L12 и L13 существуют в циклической форме **B** [210].

В ИК-спектрах синтезированных соединений в области 3270-3400 см⁻¹ наблюдаются полосы, относящиеся к валентным колебаниям группы N-H, незначительно уширенные вследствие образования водородных связей. Скелетные валентные колебания бензольных, пиридинных и триазольных колец регистрируются в диапазоне 1512-1602 см⁻¹. Интересно отметить, что интенсивная полоса азометиновой группы, которая обычно регистрируется в области 1600-1650 см⁻¹, в спектрах соединений не наблюдается. Для ПМР-спектров соединений H₂L1-H₂L12 характерен сигнал протона группы C⁶-H в области 7,10-7,25 м.д. При этом отсутствует синглетный сигнал атома водорода азометиновой группы в области 8,7 – 9,3 м.д., что является весомым аргументом в пользу реализации циклической формы. В ЯМР-¹H спектрах отсутствует сигнал атома водорода триазольного цикла, обычно

проявляющийся в области 13-14 м.д., и наблюдается сигнал атома водорода вторичного амина при 6,78-6,99 м.д. В пользу циклической формы свидетельствуют также спектры ЯМР- ^{13}C , в которых сигналы атома углерода $\text{C}^6\text{-H}$ наблюдаются в области 67 м.д., в то время как сигналы атома углерода группы CH=N обычно лежат в области 157-164 м.д. [210-212].

Молекулярное и кристаллическое строение L13 было установлено по данным рентгеноструктурного анализа [213]. Строение 5-фенил-2-(пиридин-2-ил)-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизина L13 представлено на рисунке 3.1.

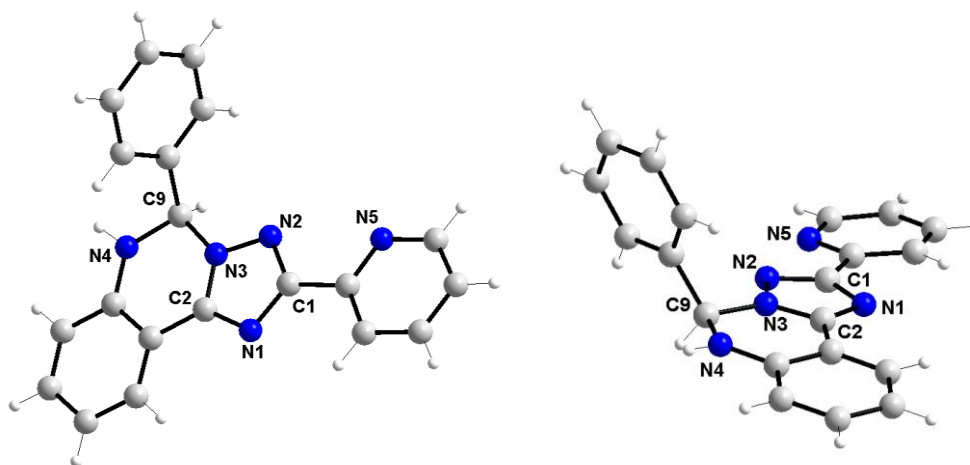


Рисунок 3.1. Молекулярное строение L13.

Триазольный, иминофенильный и пиридинильный циклы лежат практически в одной плоскости в то время как фенильный радикал повернут относительно базальной плоскости молекулы на угол $74,72^\circ$. Пиридинильное кольцо ориентировано в направлении, способствующем образованию хелата с N2 – атомом азота триазольного кольца. Длина связи N2–N3 ($1,3568 \text{ \AA}$) немного короче одинарной связи N–N ($1,451 \text{ \AA}$), что связано со значительной π -делокализацией двойной связи в триазольном фрагменте. Кристаллическая решетка стабилизирована межмолекулярными водородными связями, образованными атомом водорода вторичного атома азота N1 и атомом азота N5 пиридинового кольца. ($d \text{ N1-H}\dots\text{N5 } 2,249 \text{ \AA}$). Водородная связь приводит к образованию зиг-загообразных цепей вдоль оси b.

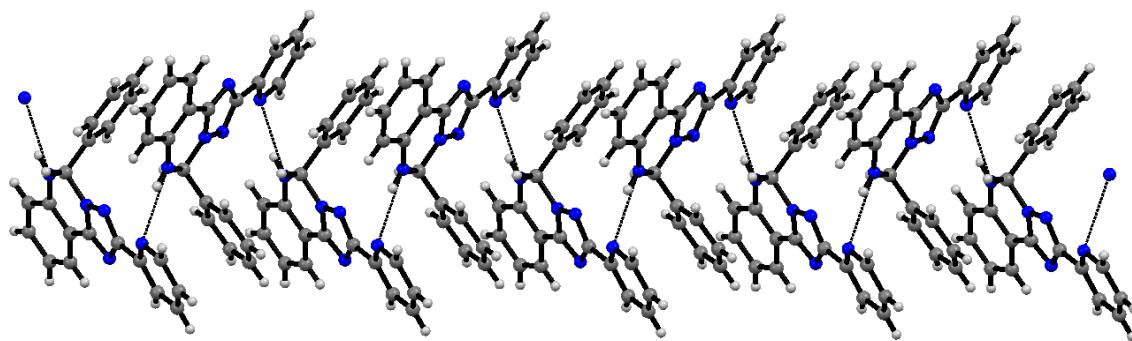


Рисунок 3.2. Фрагмент кристаллической решетки L13.

Электронные спектры синтезированных соединений изучены для твердых образцов (таблица 3.1). Спектры диффузного отражения соединений **H₂L1-H₂L12** и **L13**, записанные в интервале 260-400 нм, характеризуются двумя широкими полосами поглощения с максимумами при 268-292 нм и 317-365 нм. Положение первого максимума малочувствительно к заместителям в ароматических фрагментах, в то время как положение длинноволновой полосы чувствительно к положению атома азота пиридинового кольца.

Таблица 3.1.

Фотофизические характеристики 5-(R-фенил)-2-пиридил-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизинов.

| Соединение | Максимум поглощения, нм | Максимум излучения, нм (твердый образец) | Максимум излучения, нм (раствор ДМСО) | Квантовый выход (раствор ДМСО), % |
|-------------------------|-------------------------|--|---------------------------------------|-----------------------------------|
| H₂L1 | 282, 347 | 440 | 429 | 17 |
| H₂L2 | 268, 319 | 438 | 420 | 36 |
| H₂L3 | 277, 354 | 540 | 442, 527 | 5 |
| H₂L4 | 289, 331 | 446 | 432 | 11 |
| H₂L5 | 287, 336 | 449 | 426 | 15 |
| H₂L6 | 292, 343 | 433 | 438 | 12 |
| H₂L7 | 280, 347 | 434 | 438 | 12 |
| H₂L8 | 286, 351 | 443 | 423 | 13 |
| H₂L9 | 282, 348 | 441 | 429 | 9 |
| H₂L10 | 279, 343 | 438 | 432 | 16 |
| H₂L11 | 280, 354 | 446 | 431 | 14 |
| H₂L12 | 288, 365 | 453 | 425 | 9 |
| L13 | 271, 348 | 450 | 430 | 21 |

В твердом состоянии исследуемые соединения слабо флуоресцируют в видимой области с максимумами излучения при 433-453 нм за исключением соединения **H₂L3**, для которого максимум излучения расположен при 540 нм (таблица 3.1). Варьирование заместителей в ароматических кольцах соединений **H₂L4-H₂L12** приводит к незначительному длинноволновому смещению максимума люминесценции. Наибольший батохромный сдвиг наблюдается для фторированного производного. Низкая интенсивность люминесценции твердых образцов может быть вызвана значительными безызлучательными потерями энергии за счет межмолекулярных взаимодействий.

Растворы соединений **H₂L1**, **H₂L4-H₂L12** и **L13** в ДМСО характеризуются довольно интенсивной люминесценцией с обычными для органических соединений стоксовскими сдвигами [213, 214]. В спектрах люминесценции указанных триазолов наблюдается широкая полоса, обусловленная электронным переходом между граничными орбиталями. Квантово-химические расчеты указывают на π -связывающий характер ВЗМО и π^* -разрыхляющий НВМО, что позволяет отнести данный переход к π - π^* типу. Максимум излучения малочувствителен к природе заместителя в ароматических кольцах. При этом квантовый выход, измеренный для растворов, составляет 11-36%. Меньшая эффективность излучения галогенированных образцов возможно связана появлением дополнительных низколежащих уровней, способствующих безызлучательной дезактивации возбужденного состояния.

Положение максимума фотолюминесценции растворов **H₂L1** чувствительно к природе растворителя. В малополярных растворителях (ТГФ и гексан) полоса излучения по сравнению с сигналом в ДМСО смещена в коротковолновую область ($\lambda = 395$ - 397 нм). Использование протонных растворителей (этанол, ДМСО-вода) приводит к уменьшению квантового выхода флуоресценции.

За последние несколько лет в литературе появилось несколько примеров использования родственных гетероциклических систем в качестве сенсоров на тяжелые металлы [215-225]. Тем не менее поиск молекулярных систем, которые могут быть использованы для определения содержания биометаллов является актуальной задачей [126, 226-228]. С целью поиска новых флуоресцентных хемосенсоров были исследованы оптико-физические свойства соединения **H₂L1** в растворе ДМСО-вода

(1 : 2) в присутствии ионов металлов. Было установлено, что в присутствии парамагнитных ионов никеля(II), кобальта(II) и меди(II) наблюдается практически полное тушение излучения. Интенсивность люминесценции и положение максимума в спектрах соединения **H₂L1** малочувствительны к присутствию Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, что указывает на отсутствие координации с данными металлами. Добавление ионов Cd²⁺ незначительно смещает максимум флуоресценции, но приводит к заметному уменьшению квантового выхода люминесценции. Наиболее интересный результат был получен для системы **H₂L1** - Zn²⁺. При добавлении ионов цинка максимум излучения претерпевает bathochromное смещение к 502 нм. Добавление ионов цинка вызывает также bathochromный сдвиг в спектре поглощения с 347 нм до 405 нм. Такие изменения очевидно связаны с разными формами координации **H₂L1** с ионами кадмия и цинка. Если первый связывается с циклической формой триазола, то в присутствии иона Zn²⁺ **H₂L1** переходит в азометиновую форму. Такой переход увеличивает длину сопряженной системы и уменьшает энергетическую щель между граничными орбиталями, что вызывает длинноволновое смещение максимума излучения.

Предположение о переходе лиганда в азометиновую форму согласуется с данными ПМР спектроскопии (рисунок 3.3.). Наиболее показательным для системы Zn²⁺-**H₂L1** является появление синглетного сигнала протона азометиновой группы CH=N в области 8,81 м.д., что является весомым аргументом в пользу предположения о переходе лиганда в линейную форму. Помимо этого отсутствуют сигналы OH-групп, что указывает на координацию феноксидного кислорода в депротонированной форме.

Титрование 10⁻⁴ М раствора **H₂L1** в смеси ДМСО-вода 1:1 раствором нитрата цинка приводит к постепенному уменьшению сигнала свободного триазола при 429 нм и увеличению сигнала при 502 нм (рисунок 3.4.). Максимум излучения при 502 нм достигается при соотношении Zn²⁺ - **H₂L1** 1:1. Добавление избытка ионов цинка не сказывается на интенсивности излучения, но приводит к увеличению асимметричности спектра. Исследование зависимости сенсорных свойств **H₂L1** от pH показало, что наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается в интервале 6-9. При меньших значениях pH комплексообразование не происходит, что связано с протонированием феноксидного кислорода.

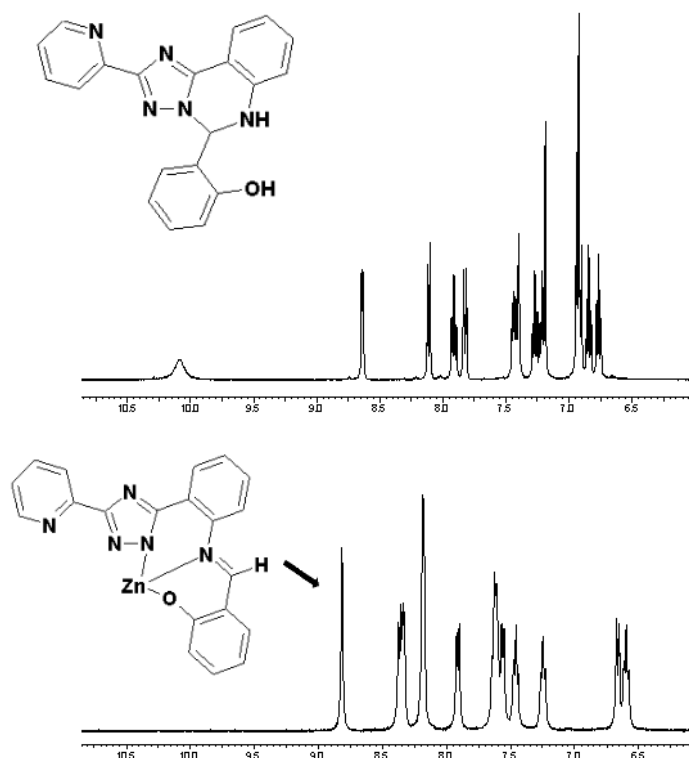


Рисунок 3.3. ^1H -ЯМР-спектры $\text{H}_2\text{L1}$ без (верхний) и в присутствии (нижний) ионов цинка.

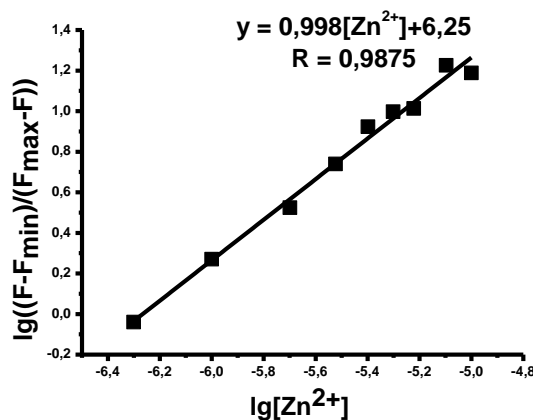


Рисунок 3.4. Изменение интенсивности люминесценции $\text{H}_2\text{L1}$ при титровании раствором с $C_{\text{Zn}}=10^{-5}$ М.

Константа связывания для системы Zn^{2+} - $\text{H}_2\text{L1}$ при $\text{pH} = 7,2$ рассчитанная по литературной методике [229], составляет $K = 1,78 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$. Полученное значение свидетельствует об образовании устойчивого хелатного комплекса. Несмотря на то, что интенсивность люминесценции сигнала цинкового комплекса невелика,

наблюдаемые изменения в спектре могут быть использованы для определения ионов цинка в биохимических системах.

В спектре свежеприготовленного раствора соединения **H₂L3** в ДМСО наблюдается один максимум излучения при 453 нм. Через сутки в спектре этого же образца наблюдается уменьшение интенсивности данной полосы и при этом появляется вторая полоса с максимумом при 527 нм (рисунок 3.5).

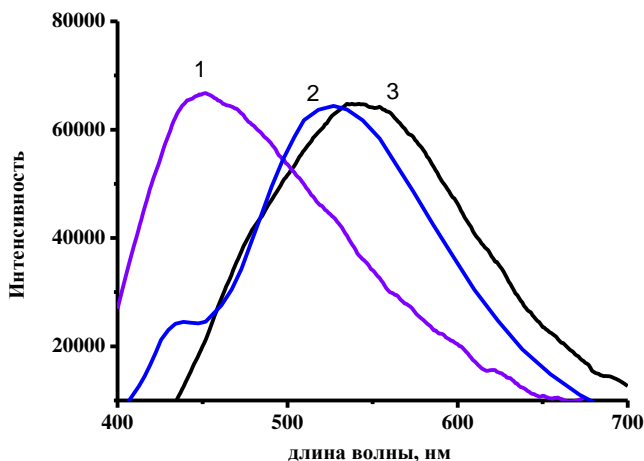


Рисунок 3.5. Спектры люминесценции растворов **H₂L3**: свежеприготовленный (1), с суточной (2) и месячной (3) экспозицией.

Спектр люминесценции раствора полуторамесячной экспозиции содержит только одну длинноволновую полосу с максимумом при 541 нм, совпадающую по форме и положению максимума со спектром твердого образца. Подобные изменения, скорее всего, связаны с переходами между различными таутомерными формами в растворе. Очевидно, что возможность указанных переходов определяются полярностью растворителя, о чем говорят спектры люминесценции соединения **H₂L3**, записанные в растворителях разной полярности. Было установлено, что в малополярном тетрагидрофуране наблюдается один максимум в спектре люминесценции при 433 нм, не изменяющийся во времени. Переход к растворителям с большей полярностью (ДМФА, ацетонитрил) приводит к появлению двух максимумов излучения. Использование протонных растворителей (метанол, смесь ДМСО-вода) приводит к значительному уменьшению интенсивности люминесценции.

Добавление ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} к раствору **H₂L3** в смеси ДМСО-вода не сказывается заметным образом на интенсивности люминесценции. Напротив, в

присутствии ионов цинка интенсивность люминесценции значительно возрастает и четко регистрируется визуально при УФ-облучении (рисунок 3.6.). Максимум излучения регистрируется при 511 нм.

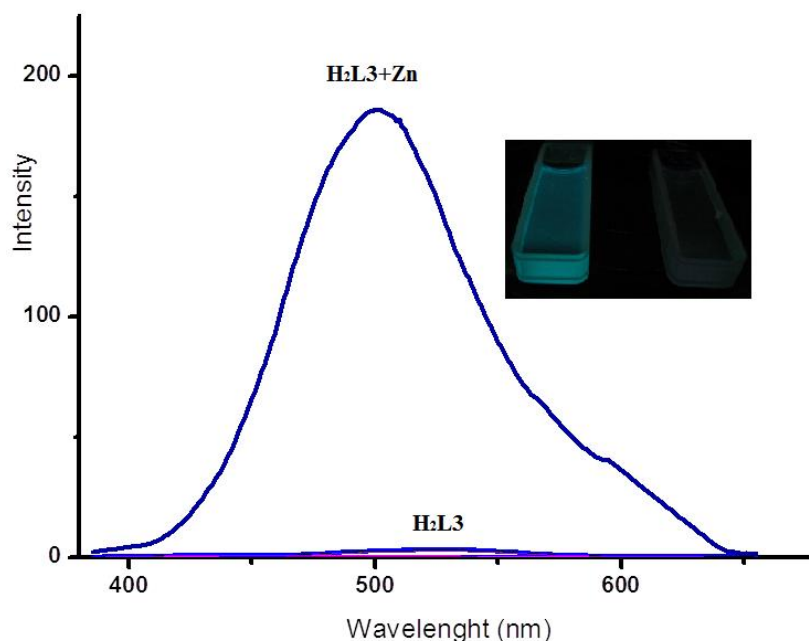


Рисунок 3.6. Спектры люминесценции растворов H_2L3 в присутствии иона цинка.

Дальнейшее исследование сенсорных свойств H_2L3 было выполнено путем флуориметрического титрования раствора H_2L3 (10^{-5} М) в смеси ДМСО-вода в HEPES-буферном растворе ($pH = 7,2$). При добавлении $Zn(NO_3)_2$ к раствору интенсивность люминесценции возрастает, при этом общая форма сигнала не меняется (рисунок 3.7.). Значение константы устойчивости для пары $H_2L3 - Zn^{2+}$ составляет $3,55 \cdot 10^6 M^{-1}$. Полученное значение близко к константе устойчивости для системы $H_2L3 - Zn^{2+}$, что очевидно связано с образованием одинакового координационного узла для иона Zn^{2+} . При достижении эквимольного соотношения $Zn^{2+} - H_2L3$ достигается максимум излучения и дальнейшее добавление титранта практически не сказывается на интенсивности сигнала. Это указывает на образование комплекса с соотношением $Zn^{2+} - H_2L3$ 1 : 1, что подтверждается значением коэффициента Хилла в уравнении, аппроксимирующем зависимость $\lg((F - F_{min}) / (F_{max} - F))$ от $\lg[Zn^{2+}]$ [229].

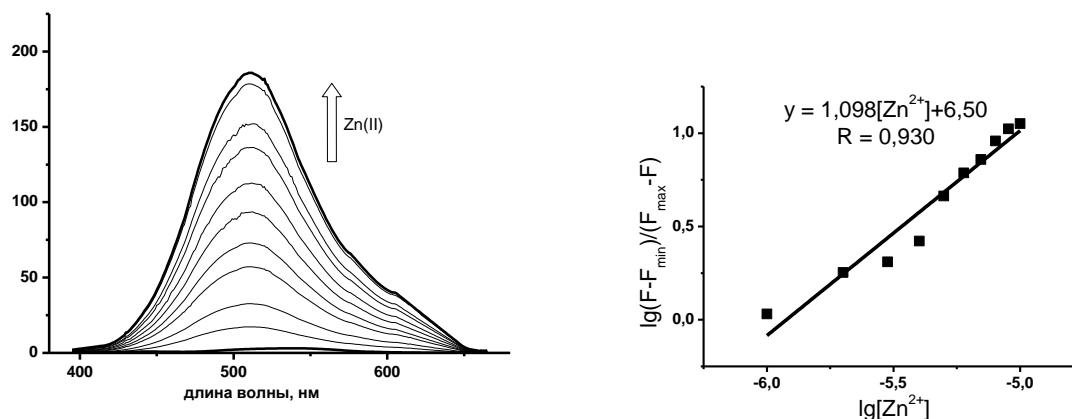


Рисунок 3.7. Изменение интенсивности люминесценции H_2L3 при титровании раствором с $C_{Zn} = 10^{-6}$ М.

3.2 Синтез и строение координационных соединений d^{10} -металлов с функционализированными триазолами

Описанные в предыдущем разделе данные свидетельствуют о комплексообразовании 5-(*R*-фенил)-2-пиридил-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизинов в растворах. Очевидно, что указанные триазолы могут координироваться в двух формах: циклической и азометиновой. С целью изучения строения координационных соединений в твердом состоянии был осуществлен препаративный синтез последних [230-235].

Координационные соединения **L13** с ионами кадмия, цинка и серебра были получены с хорошим выходом в спиртовых растворах при эквимольном соотношении реагентов. Полученные комплексы представляют собой крупнокристаллические бесцветные соединения, хорошо растворимые в горячих спиртах.

Взаимодействие **L13** с ацетатами цинка и кадмия приводит к комплексам состава $MeL13(OAc)_2 \cdot nSolv$, где Solv – этанол для Cd^{2+} и пропанол-2 для Zn^{2+} . Строение координационного полиэдра, очевидно, является идентичным для обоих комплексов, о чем свидетельствует совпадение ИК-спектров. В ИК спектрах данных комплексов четко регистрируются интенсивные полосы при 1582 и 1588 cm^{-1} а также при 1452 и 1450 cm^{-1} , отвечающие симметричным и антисимметричным колебаниям карбоксильной группы. Значение $\Delta\nu$ свидетельствует о преимущественно бидентатно-хелатирующем способе координации [236]. Полоса связи $C=N$ триа-

зольного кольца смещена по сравнению со свободным лигандом в коротковолновую область от 1570 см^{-1} к 1544 и 1547 см^{-1} . В длинноволновой области наблюдается серия интенсивных полос, отвечающих валентным колебаниям ОН-групп молекул спиртов, входящих в состав комплексов.

По данным термогравиметрического анализа комплекс **K16** устойчив до температуры $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. В интервале температур $100\text{--}160\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит удаление молекулы пропанола-2. Данный процесс сопровождается минимумом на кривой ДТА при $140\text{ }^{\circ}\text{C}$. При нагревании до температуры $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ начинается декарбоксилирование образца, переходящее в выгорание органической части молекулы. Последний процесс сопровождается экзоэффектом с максимумом на кривой ДТА при $480\text{ }^{\circ}\text{C}$. Характер разложения кадмиевого комплекса **K17** в целом аналогичен цинковому аналогу с процессом десольватации в интервале температур $85\text{--}105\text{ }^{\circ}\text{C}$ и началом разложения при $210\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для объективного установления строения исследуемых комплексов был выполнен рентгеноструктурный анализ комплекса **K16** [235]. Монокристаллы соединения были получены медленным упариванием насыщенного раствора в изопропиловом спирте. Строение комплекса представлено на рисунке 3.8. Комплекс имеет моноядерное строение и кристаллизуется с одной молекулой изопропилового спирта. Координационная сфера атома цинка, образованная атомами кислорода карбоксильных групп и атомами азота молекулы триазола, имеет геометрию искаженного октаэдра. Оба ацетат-аниона координированы бидентатно, однако с заметной асимметрией в длинах координационных связей. Для первого аниона длины связи Zn1-O1 и Zn1-O2 практически равны друг другу и равны $2,117(3)$ и $2,205(3)$ Å соответственно, в то время как длины связей Zn1-O3 и Zn1-O4 имеют значение $2,013(3)$ и $2,449(3)$ Å. Теоретическое объяснение такого явления будет дано ниже. Координированная молекула L13 существует в циклической форме и связана с атомом цинка через атом азота пиридинового цикла и атом N1 триазольного кольца. Связь Zn1-N5 $2,137(3)$ Å длиннее связи Zn1-N1 $2,106(3)$ Å. Триазольный и пиридинильный циклы практически планарны, при этом иминофенильное кольцо слегка повернуто относительно хелатного цикла на угол $8,34^{\circ}$.

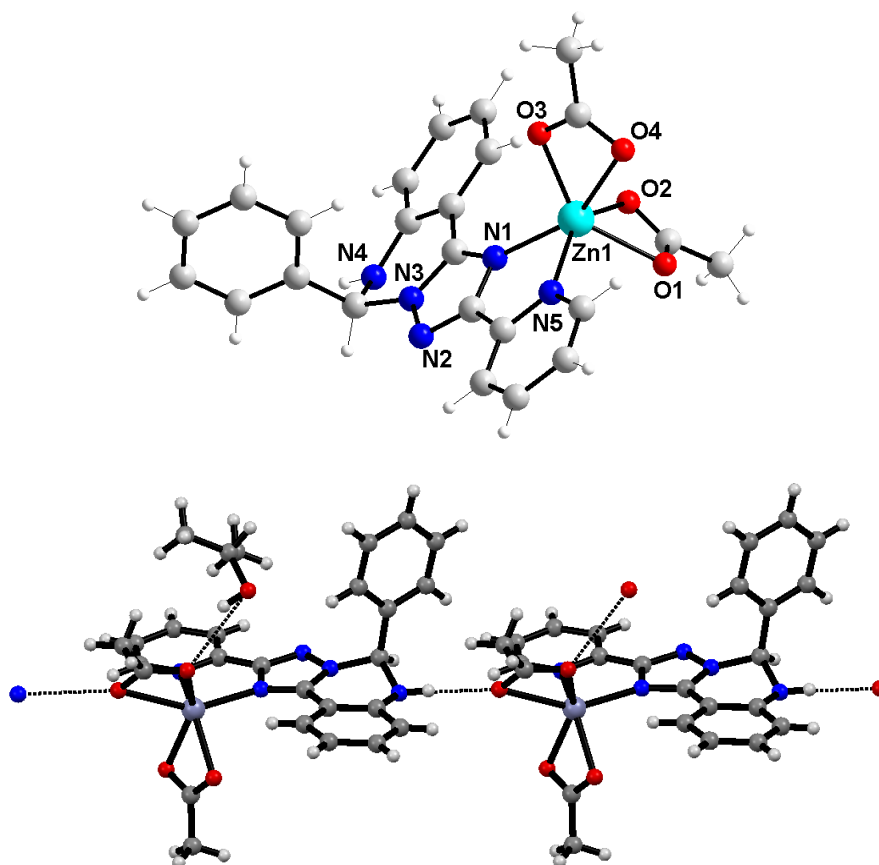


Рисунок 3.8. Молекулярное строение (вверху) и фрагмент кристаллической решетки комплекса **K16**. Длины связей (Å) и валентные углы (°): Zn1-O3 2,013(3), Zn1-N1 2,106(3), Zn1-O1 2,117(3), Zn1-N5 2,137(3), Zn1-O2 2,205(3), Zn1-O4 2,449(3), O3-Zn1-N1 98,17(12), O3-Zn1-O1 140,92(12), N1-Zn1-O1 117,61(12), O3-Zn1-N5 113,44(13), N1-Zn1-N5 78,93(12), O1-Zn1-N5 89,73(12), O3-Zn1-O2 104,53(14), N1-Zn1-O2 95,06(14), O1-Zn1-O2 59,65(12), N5-Zn1-O2 142,01(13), O3-Zn1-O4 57,22(12), N1-Zn1-O4 149,65(12), O1-Zn1-O4 91,63(12), N5-Zn1-O4 94,20(12), O2-Zn1-O4 107,56(14).

Фенильное кольцо расположено практически перпендикулярно плоскости молекулы (угол 88,22 °). Благодаря ассиметричному атому углерода C9 комплекс кристаллизуется в виде рацемата, содержащего R и S формы. Соседние молекулы соединены водородными связями между атомом водорода вторичного атома азота лиганда и атомом кислорода ацетат-аниона ($d(\text{N4-H2}\dots\text{O4})$ 2,902 Å). Сольватные молекулы пропанола-2 соединены водородной связью с O3 атомом кислорода карбоксильной группы (O3-O1S (i-PrOH) 2,92 Å).

Ассиметрия координационных связей в комплексе $\text{ZnL13}(\text{OAc})_2 \cdot i\text{-PrOH}$ приводит к необычной форме координационной сферы иона цинка [237]. Для данного комплекса и координационных соединений цинка в целом, стабилизация кристаллическим полем отсутствует, поэтому координационные особенности ком-

плексов цинка обусловлены исключительно стерическими эффектами, донорной способностью и поляризуемостью лигандов, а также поляризующей способностью иона Zn^{2+} .

Результаты анализа функции распределения электронной плотности по методу QTAIM для комплекса $ZnL13(OAc)_2 \cdot i\text{-PrOH}$ указывают на существование в нем динамически переменной координации, т.е. для иона цинка реализуется переменное координационное число. В данном комплексе наблюдается форма координационного полиэдра иона цинка, представляющая нечто среднее между тетрагональной пирамидой и тригональной призмой (Рисунок 3.9.), причем связь $Zn(1)-O(3)$ является непрочной и сильно отличается от остальных координационных связей (таблица 3.2). Хотя данная связь по всем признакам соответствует взаимодействию замкнутых оболочек, она обладает достаточной степенью ковалентности (индекс делокализации $DI = 0,147$) и находится в ближнем окружении иона Zn^{2+} , поэтому может быть формально классифицирована как координационная связь. Рассчитанная энергия связи $Zn(1)-O(3)$ составляет всего -8.44 ккал/моль при длине связи $2,449$ Å; эллиптичность данной связи необычно высокая и составляет $1,41$. Кроме того, критическая точка связи $Zn1-O3$ и КТ $(3, +1)$ соответствующего цикла находятся предельно близко.

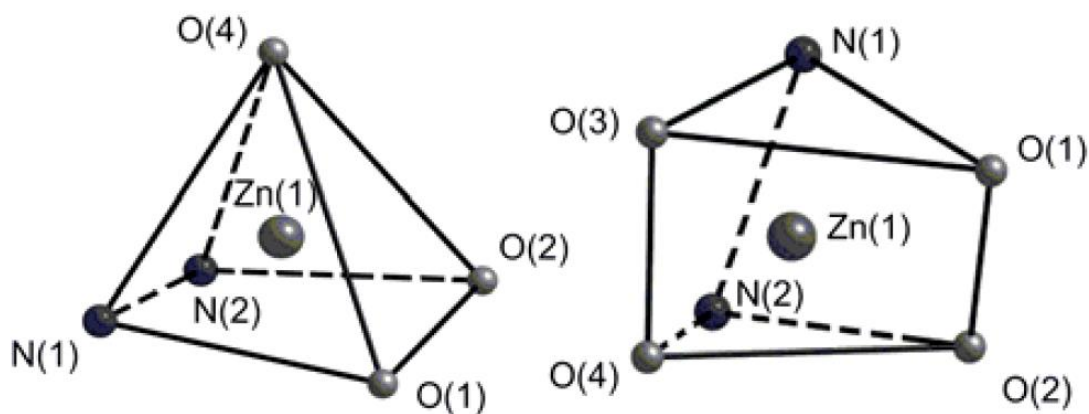


Рисунок 3.9. Форма координационных полиэдров иона Zn^{2+} в комплексе **K16**.

Таблица 3.2.

Длины координационных и внутримолекулярных связей (d), их энергии (E) и топологические характеристики распределения электронной плотности в КТ (3, -1) комплекса **ZnL13(OAc)₂·i-PrOH**.

| Связь | d, Å | $\rho(\mathbf{r})$, $e \cdot a_0^{-3}$ | $\nu(\mathbf{r})$, а.е. | $g(\mathbf{r})$, а.е. | $h_e(\mathbf{r})$, а.е. | $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, $e \cdot a_0^{-5}$ | E, ккал/ моль | ε | DI |
|-------------------|-------|--|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|--|------------------|---------------|-------|
| Zn(1)–O(1) | 2,118 | 0,0604 | -0,0952 | 0,0862 | -0,0090 | 0,3085 | -29,87 | 0,02 | 0,300 |
| Zn(1)–O(2) | 2,204 | 0,0488 | -0,0684 | 0,0668 | -0,0016 | 0,2608 | -21,46 | 0,08 | 0,249 |
| Zn(1)–O(3) | 2,449 | 0,0284 | -0,0269 | 0,0314 | 0,0045 | 0,1435 | -8,44 | 1,41 | 0,147 |
| Zn(1)–O(4) | 2,013 | 0,0772 | -0,1402 | 0,1177 | -0,0225 | 0,3811 | -43,99 | 0,02 | 0,374 |
| Zn(1)–N(1) | 2,137 | 0,0637 | -0,0961 | 0,0835 | -0,0126 | 0,2836 | -30,15 | 0,06 | 0,313 |
| Zn(1)–N(2) | 2,106 | 0,0659 | -0,1021 | 0,0883 | -0,0138 | 0,2981 | -32,03 | 0,05 | 0,321 |

Следовательно, связь Zn(1)-O(3) является динамически нестабильной и может легко разрушаться/образовываться под действием внешних факторов с раскрытием/образованием цикла. Механизм разрушения цикла, описанный Бейдером на примере трехчленных циклических структур [238], представляет собой последовательность стадий сближения, слияния и исчезновения (вырождения) критических точек связи (3; -1) и цикла (3; +1). Стадия сближения может быть вызвана факторами внешнего влияния, такими как повышение температуры системы или влияние окружения в молекулярном кристалле. Вероятен также вклад колебательного движения ядер. Стадия слияния критических точек сопровождается совмещением КТ (3; +1) и КТ (3; -1). При этом одна из компонент кривизны электронной плотности исчезает и образуется динамически нестабильная вырожденная критическая точка. Данная стадия носит также название бифуркационной катастрофы, в результате которой вырожденная критическая точка исчезает вследствие дальнейших малых смещений атомов, что влечет за собой раскрытие циклической структуры. Образование цикла после его раскрытия имеет обратный принцип при неизменных условиях. Таким образом, предполагается возможность одновременного существования пента- и гексакоординированных форм комплекса **ZnL13(OAc)₂·i-PrOH**, а наблюдаемое из данных РСА строение координационной сферы является промежуточным между правильной пирамидой и тригональной призмой.

В отличие от ацетатов цинка и кадмия взаимодействие нитрата серебра(I) в эквивалентном количестве **L13** приводит к образованию катонного комплекса с соотношением металл-лиганд 1:2 состава **[AgL₂]NO₃** [233]. По данным ИК-спектроскопии координация дигидротриазаиндолизина происходит в циклической форме. Большинство полос, относящихся к колебаниям групп лиганда, претерпевают незначительное смещение. Обращает на себя внимание расщепление полосы колебаний нитрат-аниона на несколько составляющих, что обычно наблюдается при вхождении NO₃⁻ в координационную сферу соединения.

Молекулярное строение комплекса **K18** объективно установлено рентгеноструктурным анализом (Рисунок 3.10.). По данным последнего комплекс имеет катионное строение. Координационная сфера центрального атома образована атомами азота пиридильных колец (N1 и N6) и триазольных фрагментов (N2 и N7) лиганда и имеет геометрию искаженного тетраэдра. Связи Ag-N1 и Ag-N6 (2,404(2) и

2,478(2) Å) несколько длиннее связей Ag–N2 и Ag–N7 (2,320(2) и 2,260(2) Å). Обращает на себя внимание, что лиганды координированы с образованием стерически менее выгодной конфигурации, приводящей к сближению фенильных колец.

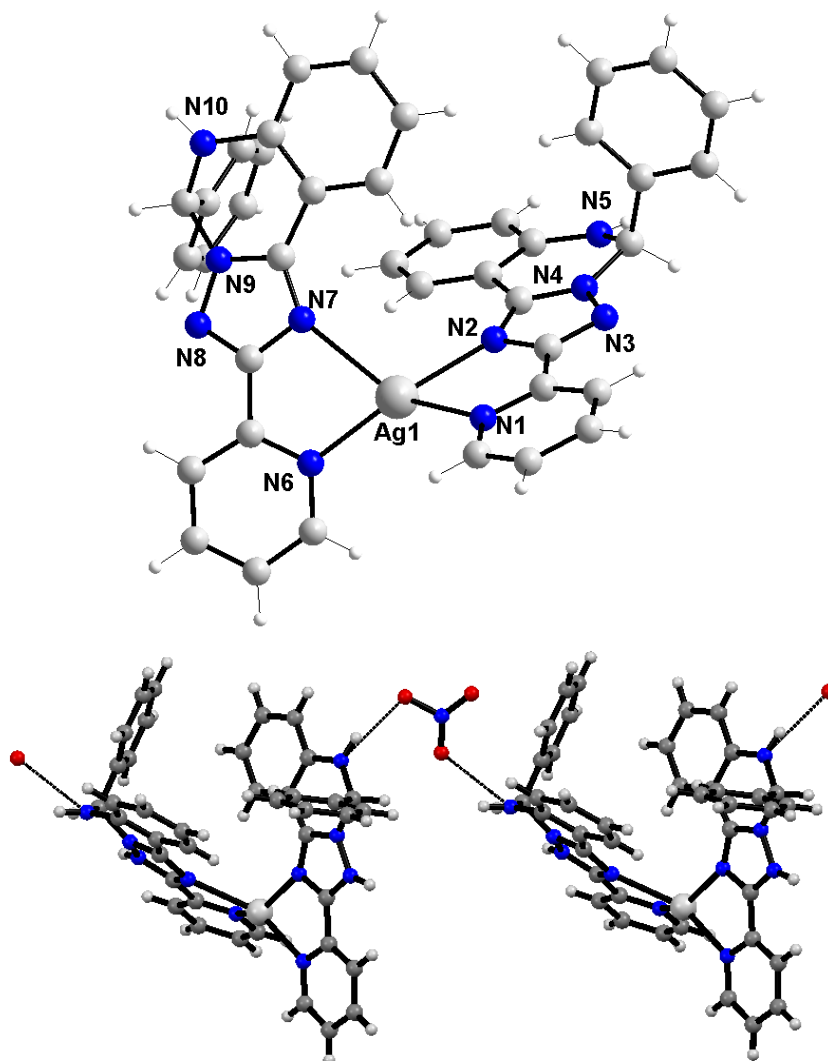


Рисунок 3.10. Молекулярное строение (вверху) и фрагмент кристаллической решетки комплекса **K18**. Длины связей (Å) и валентные углы (°): Ag–N6 2,260(2), Ag1–N2 2,320(2), Ag1–N1 2,404(2), Ag1–N7 2,478(2), N6–Ag1–N2 144,73(8), N6–Ag1–N1 130,77(7), N2–Ag1–N1 72,00(7), N6–Ag1–N7 73,57(7), N2–Ag1–N7 105,36(7), N1–Ag1–N7 141,68(7).

Триазольный, иминофенильный и пиридилные циклы лежат практически в одной плоскости, а фенильный фрагмент повернут относительно иминофенильного кольца на 89,29°. Связь N2–N3 (1,355(3) Å) несколько короче стандартной одинарной связи азот-азот (1,451 Å), что может быть вызвано делокализацией двойной связи в триазольном фрагменте. Связь C14–N4 (1,476(3) Å) заметно удлинена, что

свидетельствует об ее низкой прочности. Остальные связи в пределах органического лиганда имеют обычные значения [240]. Внешнесферный нитрат-анион заметно ассиметричен - длины связей азот-кислород в NO_3^- заметно различаются (1,169(4), 1,216(4), 1,303(5) Å). Возможно, это связано с образованием водородной связи между атомом кислорода нитрат аниона и атомом водорода группы N-H. Значительная асимметрия нитрат-аниона согласуется также с расщеплением полосы валентных колебаний NO_3^- в ИК-спектре комплекса.

Кристаллическая решетка комплекса **K18** образована из последовательных слоев катионной и анионной природы и стабилизирована разветвленной системой водородных связей и коротких межмолекулярных контактов. Нитрат анионы связывают соседние комплексные катионы в зигзагообразные 1D-цепочки (dN5A-N5A...O3S 2,917 Å, dN10B-N10B...O2S 2,893 Å).

Следует отметить, что выход реакции получения комплексов **K16** и **K18** не являются количественными, что отчасти связано с довольно высокой растворимостью комплексов в спиртах, а отчасти возможностью протекания побочных реакций. В пользу такого утверждения говорит анализ сухого остатка, полученного упариванием метанольного раствора оставшегося после выделения комплекса **K18**. По результатам анализа было установлено, что в сухом остатке содержится 2-(2'-пиридил)-1,4-дигидро-5Н-1,3,4-бензотриазепин-5-он, строение которого было установлено прямым рентгеноструктурным анализом (Рисунок 3.11). Основные длины связей и валентные углы близки к ожидаемым [239]. Семичленный азотсодержащий гетероцикл имеет конформацию искаженного конверта. Двугранный угол между гидразонным фрагментом и основанием конверта составляет 47,66°. В литературе имеются указания о синтезе дигидро-5Н-1,3,4-бензотриазепин-5-онов. Однако строение подобных соединений было установлено только спектральными методами. Авторы приписывают соединениям структуру 3,4-дигидро-5Н-1,3,4-бензотриазепин-5-онов. В исследуемом соединении длина связи C(6)-N(2) (1,3827(19) Å) характерна для одинарной связи углерод-азот, в то время как длина связи C(6)-N(5) (1,2831(19) Å) типична для азометиновой связи. Таким образом, данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о реализации 1,4-дигидробензотриазепиноновой формы, а не 3,4-дигидроформы, как считалось ранее [241].

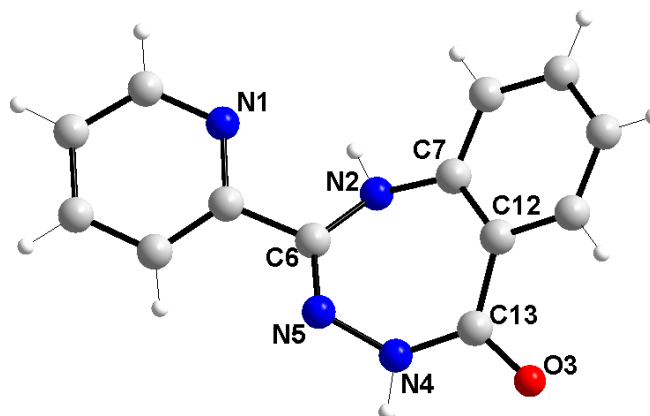
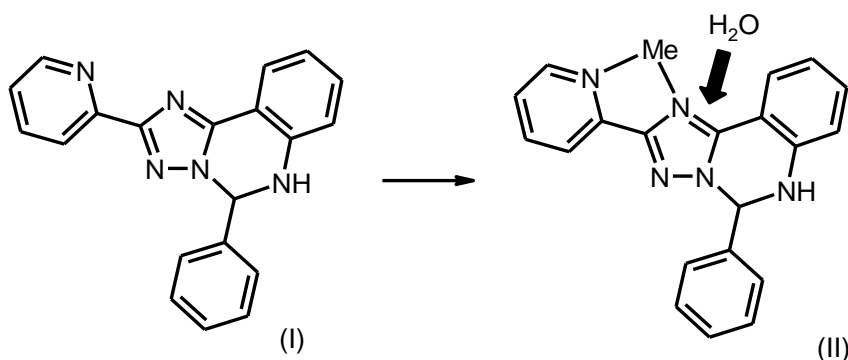
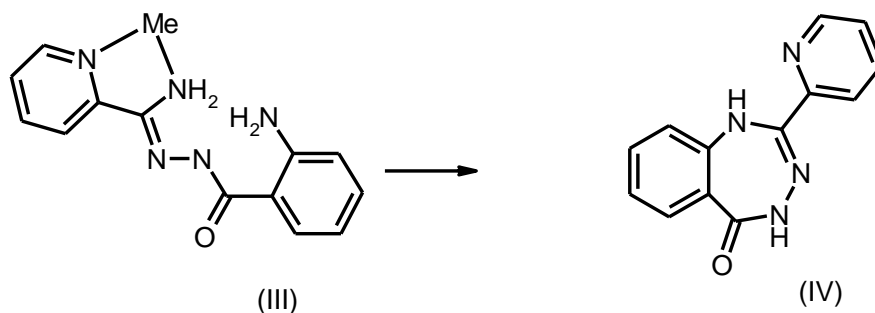


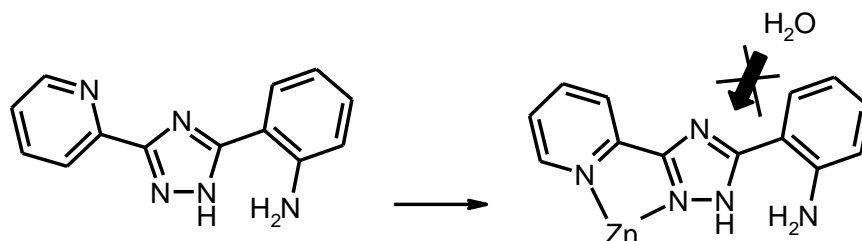
Рисунок 3.11. Молекулярное строение 2-(2'-пиридил)-1,4-дигидро-5H-1,3,4-бензотриазепин-5-она.

Следует отметить, что методика получения 2-(2'-пиридил)-1,4-дигидро-5H-1,3,4-бензотриазепин-5-она была описана в литературе, однако целевое соединение получено с низким выходом [241]. Учитывая фармацевтическую ценность семи-членных гетероциклов были изучены условия, способствующие увеличению его выхода. С этой целью **L13** кипятили в течении одного часа в водно-этанольных растворах с сульфатами цинка и кадмия, ацетатами цинка и кадмия и нитрата серебра(I) при соотношении реагентов 2 : 1. Целевой бензотриазепин-5-он был выделен для всех систем, кроме содержащей ацетат кадмия. Эффективность конденсирующего действия уменьшается в ряду $ZnSO_4 - Zn(CH_3COO)_2 - AgNO_3 - GdSO_4$. Наибольший выход был зарегистрирован при использовании сульфата цинка и составляет 67 %, что позволяет рекомендовать данный метод в качестве препаративного. Предполагаемый механизм раскрытия триазольного кольца и последующей перегруппировки представлен на схеме.





Очевидно, что на первом этапе происходит координация **L13** ионами металла, причем как было показано выше координация происходит через N4 иминный атом азота триазола и атом азота пиридина (II). Скорее всего именно поляризующее действие иона металла координирующего, данные донорные атомы, способствует гидролитическому раскрытию триазольного кольца. Для подтверждения этой гипотезы была изучена реакция 3-пиридин-2-ил-5-(2-аминофенил)-1,2,4-триазола с ацетатом цинка. Анализ продуктов реакции показал отсутствие целевого триазепинона даже при длительном кипячении. Известно, что для пиридилтриазолов более вероятным является N1-N_{Py} способ координации, который не способствует нужному раскрытию цикла.



Таким образом бензальдегидный фрагмент выполняет роль защитной группы, способствующей нужной координации лиганда. После гидролитического расщепления триазольного кольца образуется амидразон (III), который на матрице иона металла циклизуется в 2-(2'-пиридил)-1,4-дигидро-5H-1,3,4-бензотриазепин-5-он. Введение дополнительного донорного центра за счет замены бензальдегидного фрагмента на остаток салицилового альдегида расширяет координационные возможности триазолов и приводит к комплексам с иным строением, нежели описано выше. Исследование реакций ацетата цинка с **H₂L1**, **H₂L4-H₂L12** показало, что продуктами реакции являются однотипные димерные комплексы состава **Zn₂L₂·nSolv** с азометиновой формой лиганда [232, 235, 242].

Таблица 3.3.

Данные термогравиметрических исследований цинковых комплексов.

| Соединение | Температурный интервал °С | Процесс | Соединение | Температурный интервал °С | Процесс |
|------------|------------------------------|--|------------|---------------------------|----------------------|
| К1 | 50-80 410-650 | -0,5 EtOH разложение | К8 | 60-90 360-690 | -EtOH разложение |
| К4 | 50-100 390-670 | -2EtOH разложение | К9 | 50-110 400-670 | -2EtOH разложение |
| К5 | 70-90 390-730 | -EtOH разложение | К10 | 50-80 440-710 | -EtOH разложение |
| К6 | 60-85 430-680 | -EtOH разложение | К11 | 50-110 430-650 | -2EtOH разложение |
| К7 | 70-100 420-700 | -EtOH разложение | К12 | 60-100 400-690 | -2EtOH разложение |
| К13 | 40-100 110-120 390-680 | -2 (диоксан+вода) -вода разложение | | | |

По данным термогравиметрического анализа исследуемые соединения устойчивы до температуры 40-100 °С, дальнейшее повышение температуры приводит к их десольватации (таблица 3.3.). Удаление кристаллизационной молекулы этанола, входящей в состав комплексов **K1**, **K4-K12**, происходит при температуре 50-110 °С и не сопровождается заметными термическими эффектами. Следует однако отметить, что полное удаление сольватных молекул происходит вплоть до температуры 300 °С. Десольватация комплекса **K13** происходит в два этапа. В интервале 40-100 °С удаляется две молекулы 1,4-диоксана и одна молекула воды, а затем в интервале 110-120 °С еще одна молекула воды. После процесса десольватации наступает область термической стабильности вплоть до 380-430 °С. Дальнейшее нагревание приводит к термоокислительной деструкции триазола, переходящей в процесс выгорания органического остатка. Процесс завершается при температуре 650-730 °С.

По данным ИК-спектроскопии исследуемые триазолы координированы в дважды депротонированной азометиновой форме. В ИК-спектрах комплексов **K1**, **K4-K12** отсутствуют полосы, отвечающие валентным колебаниям групп NH и OH, которые наблюдаются в ИК-спектрах свободных лигандов в области 3380 и 3270 см⁻¹. В спектрах появляется интенсивная полоса валентных колебаний группы HC=N-, положение которой смещено в коротковолновую область на 15-20 см⁻¹ по сравнению со свободными азометинами, что свидетельствует о координации иминного атома азота. Координация феноксильного атома кислорода сопровождается смещением полосы валентных колебаний связи C_{фен} - O от 1290-1296 см⁻¹ в исходных триазолах до 1330-1321 см⁻¹ в комплексных соединениях.

Строение комплексов **K1** и **K13** было установлено прямым рентгеноструктурным анализом [232]. По данным последнего комплекс **K1** имеет биядерное строение (рисунок 3.12.). Ионы цинка координированы двумя пентадентатно-мостиковыми лигандами, находящимися в двукратно депротонированной форме. Каждый центральный атом находится в искаженном тетрагонально-пирамидальном окружении из четырех атомов азота, расположенных в основании пирамиды и одного атома кислорода в аксиальной позиции. Следует отметить, что параметры координационных полиэдров различны для атомов Zn1 и Zn2. Центральный шестичленный металлоцикл Zn₂N₄ имеет конформацию ванны, угол, образованный плос-

костями N2Zn1N8 и N3Zn2N7, имеет значение $48,39^\circ$. Атомы Zn1 и Zn2 смещены из плоскости четырех атомов азота на 0,57 и 0,64 Å в сторону соответствующих апикальных атомов кислорода. Внутримолекулярное расстояние Zn...Zn равно 4,038 Å, что характерно для биядерных комплексов 1,2,4-триазола [11].

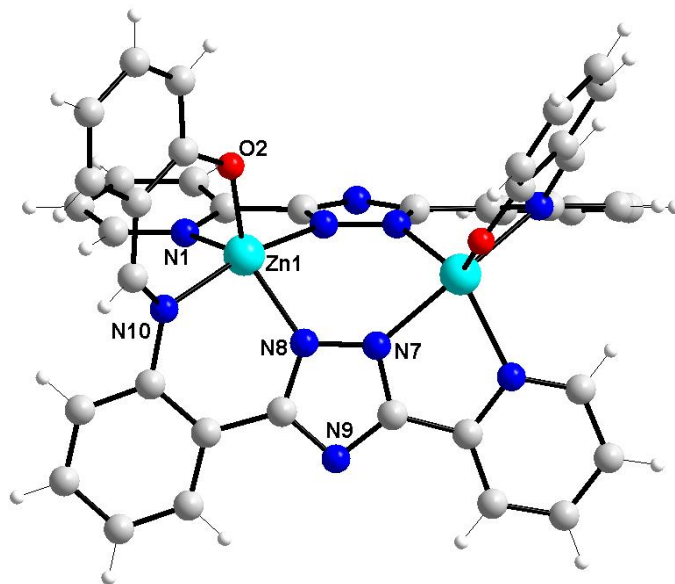


Рисунок 3.12. Структура молекулы комплекса K1. Наиболее важные длины связей (Å): Zn1-N1 - 2,171; Zn1-N2 - 2,094; Zn1-N8 - 2,043, Zn1-N10 - 2,100; Zn1-O2 - 1,922, Zn2-O1 - 1,9234, Zn2-N3 - 2,0522, Zn2-N7 - 2,0717, Zn2-N5 - 2,1129, Zn2-N6 - 2,145. Валентные углы ($^\circ$): O2-Zn1-N8 - 129,74; O2-Zn1-N2 - 100,15; N8-Zn(1)-N2 - 89,53; O2-Zn1-N10 - 93,69; N8-Zn1-N10 - 82,96; N2-Zn1-N10 - 166,04; O2-Zn1-N1 - 100,64; N8-Zn1-N1 - 129,45; N2-Zn1-N1 - 76,09; N10-Zn1-N1 - 99,67.

Плоское строение и депротонирование 1,2,4-триазольного фрагмента способствует делокализации двойных связей внутри пятичленного цикла. Вследствие этого связь N2-N3 (1,354 Å) несколько короче стандартной одинарной связи азот-азот (1,451 Å). В обоих лигандах триазольный и фенильный фрагменты практически компланарны с плоскостью пиридила, а плоский 2-иминометилфенольный фрагмент повернут относительно бензольного кольца на $37,9^\circ$ в первом лиганде и на $52,4^\circ$ во втором. Атом кислорода O2 и атом водорода сольватной молекулы этанола связаны прочной водородной связью (O2...O1S 2,84 Å).

Взаимодействие **H₂L1** с ацетатами цинка и меди(II) в среде 1,4-диоксана приводит к кристаллизации изоструктурных комплексов **K13** и **K14**. Замена растворителя не влияет на молекулярную структуру цинкового комплекса, но меняет упаковку молекул в кристалле по сравнению с **K1**. Координационный полиэдр цен-

трального атома сохраняет искаженную квадратно–пирамидальную геометрию, а центральный металлоцикл имеет конформацию ванны (Рисунок 3.13.).

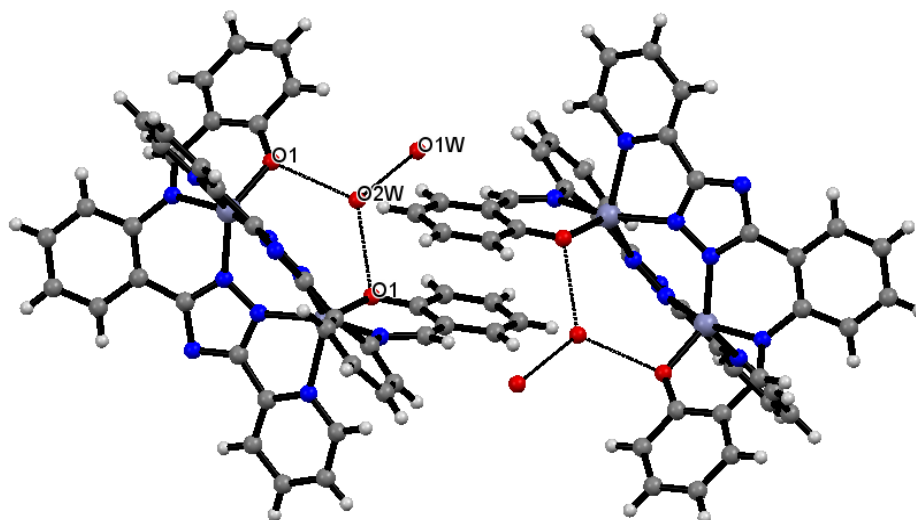


Рисунок 3.13. Фрагмент кристаллической решетки комплекса **K13**.

Следует отметить, что в отличие от **K1**, оба центральных атома являются структурно эквивалентными. Внутримолекулярное расстояние Zn...Zn равно 4,029 Å, для комплекса меди расстояние Cu...Cu составляет 4,044 Å. Кристаллическая структура характеризуется разветвленной сетью коротких межмолекулярных контактов.

Интересной особенностью кристаллической решетки **K13** является связывание 2-аминобензольных колец лиганда соседних молекул, плоскости которых расположены на расстоянии 3,841 Å, в стопки силами невалентного взаимодействия (стэкинг). Сольватная молекула воды разупорядочена и находится в двух позициях, в одной из которых образует водородные связи с атомами кислорода органических лигандов (O1w...O1 и O1w...O1a 2,767(4) Å, угол O1-O1w-O1a составляет 113,9 °). Для полного описания электронного и пространственного строения комплекса **K1** был выполнен квантово-механический расчет данной молекулы (таблица 3.4). Для расчета орбиталей Кона-Шема использовалась экспериментальная геометрия комплекса с дальнейшим анализом функции распределения электронной плотности $\rho(r)$ по методу Бейдера «Атомы в молекулах» (QTAIM) [238].

Таблица 3.4.

Длины координационных связей (d), их энергии (E) и топологические характеристики распределения электронной плотности в КТ (3, -1) комплекса **K1**.

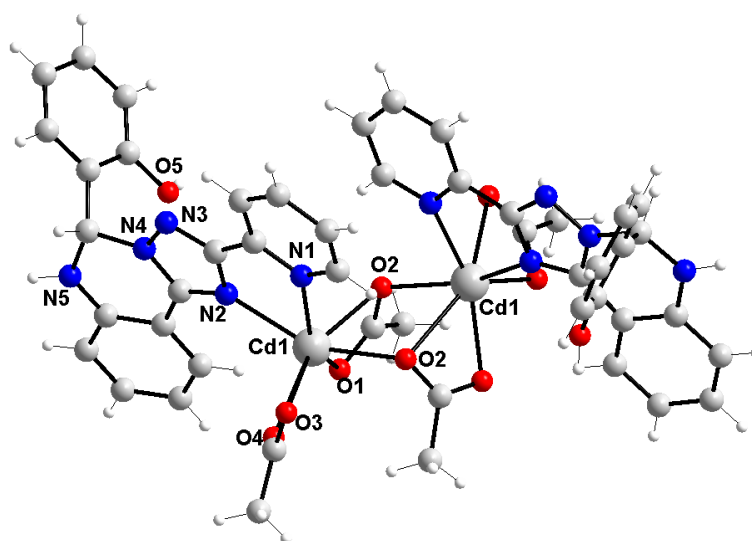
| Связь | $d, \text{Å}$ | $\rho(\mathbf{r}),$ $e \cdot a_0^{-3}$ | $v(\mathbf{r}),$ а.е. | $g(\mathbf{r}),$ а.е. | $h_e(\mathbf{r}),$ а.е. | $\nabla^2\rho(\mathbf{r}),$ $e \cdot a_0^{-5}$ | $E,$ ккал/ моль | ε | DI |
|-------------------|---------------|---|--------------------------|--------------------------|----------------------------|---|--------------------|---------------|-------|
| Zn(1)–O(1) | 1,923 | 0,0934 | -0,1888 | 0,1521 | -0,0366 | 0,4621 | -59,24 | 0,03 | 0,442 |
| Zn(2)–O(2) | 1,922 | 0,0937 | -0,1899 | 0,1529 | -0,0369 | 0,4641 | -58,58 | 0,03 | 0,439 |
| Zn(1)–N(1) | 2,113 | 0,0682 | -0,1055 | 0,0896 | -0,0159 | 0,2949 | -33,10 | 0,05 | 0,326 |
| Zn(2)–N(5) | 2,101 | 0,0699 | -0,1096 | 0,0925 | -0,0171 | 0,3018 | -34,39 | 0,05 | 0,336 |
| Zn(1)–N(2) | 2,146 | 0,0631 | -0,0940 | 0,0817 | -0,0124 | 0,2772 | -29,49 | 0,05 | 0,327 |
| Zn(2)–N(6) | 2,171 | 0,0594 | -0,0856 | 0,0758 | -0,0098 | 0,2641 | -26,86 | 0,05 | 0,306 |
| Zn(1)–N(3) | 2,052 | 0,0769 | -0,1274 | 0,1049 | -0,0224 | 0,3301 | -39,97 | 0,06 | 0,367 |
| Zn(2)–N(7) | 2,043 | 0,0783 | -0,1306 | 0,1070 | -0,0236 | 0,3335 | -40,98 | 0,07 | 0,379 |
| Zn(1)–N(4) | 2,072 | 0,0731 | -0,1184 | 0,0991 | -0,0193 | 0,3190 | -37,15 | 0,07 | 0,334 |
| Zn(2)–N(8) | 2,094 | 0,0697 | -0,1096 | 0,0929 | -0,0167 | 0,3050 | -34,39 | 0,07 | 0,325 |

Такое приближение позволяет достоверно установить существование и параметры невалентных взаимодействий в молекулах комплексов, а также надежно описать электронные параметры координационных связей. По результатам топологического анализа распределения электронной плотности химическое связывание между атомами Zn1–Zn2 в комплексе **K1** отсутствует. Внутримолекулярные стабилизирующие контакты для данного комплекса также не наблюдаются. Как показали расчеты, наиболее прочными являются координационные связи Zn–O. Их энергия составляет порядка -60 ккал/моль. Данные связи характеризуются высокими значениями $\rho(r)$ и положительными величинами $\nabla^2\rho(r)$; плотность потенциальной энергии $v(r)$ существенно преобладает над плотностью кинетической энергии $g(r)$, а плотность электронной энергии $h_e(r)$ характеризуется отрицательным знаком. Таким образом, по всем признакам связи Zn–O соответствуют промежуточному типу взаимодействия согласно формализму Бейдера. Для данных связей свойственна высокая мера ковалентности, о чем свидетельствуют высокие значения индекса делокализации (DI) электронной плотности в межатомном пространстве. В силу гибридизации четыре связи Zn–N характеризуются приблизительно одинаковыми топологическими характеристиками и, соответственно, прочностью (таблица 3.4.). Связи Zn–N, подобно связям Zn–O, соответствуют промежуточному типу взаимодействий и обладают предельно высокой динамической устойчивостью (эллиптичность данных связей не превышает 0,007). Энергия связей Zn–N существенно ниже, чем для связи Zn–O, что прослеживается в более низких величинах $\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$ и DI. В целом, суммарная энергия связывания ионов Zn в комплексе **K1** составляет большую величину порядка -400 ккал/моль (по -200 ккал/моль на каждый ион Zn, табл. 3.4.), поэтому термическое разложение такого димера происходит только при температурах выше 400 °С.

В отличие от солей цинка реакция ацетата кадмия с **H₂L1** не приводит к переходу лиганда в циклическую форму [231, 234]. Продуктом реакции является комплекс состава **Cd₂(H₂L1)₂(OAc)₄·3EtOH**. Большинство полос в ИК-спектре комплекса практически не смещаются по сравнению со спектром свободного лиганда. При этом появляются две новые интенсивные полосы при 1548 см⁻¹ и 1420 см⁻¹, относящиеся соответственно к ассиметричным и симметричным валентным колебаниям карбоксильной группы ацетат-аниона. По данным рентгеноструктур-

ного анализа комплекс имеет биядерное строение и кристаллизуется в виде сольвата с тремя молекулами этанола. Катионы кадмия расположены на расстоянии 3,938 Å друг от друга и связаны двумя тридентатно-мостиковыми ацетат-анионами (Рисунок 3.14.), координированными по типу 3₂-с [243]. Еще два ацетат-аниона координированы бидентатно и заметно ассиметричны: длина связи C3-O3 равна 1,242 Å и длина связи C3-O4 составляет 1,283 Å. Связи углерод-кислород в бинуклеирующих ацетат-анионах более выровнены (длины связей C1-O1 и C1-O2 равны 1,257(3) и 1,264(3) Å соответственно).

Гетероциклический лиганд координирован бидентатно и связан с катионом кадмия через атом азота пиридинового цикла и атом N2-триазольного цикла, что для нефункционализированных триазолов нехарактерно [11]. Связь Cd1-N2 (2,372 Å) несколько длиннее связи Cd1-N1 (2,307 Å). Координационная сфера катиона кадмия образована пятью атомами кислорода ацетат-анионов, а также двумя атомами азота триазола и может быть описана как сильно искаженная пентагональная бипирамида с атомами O2 и N2 в аксиальном положении. Четырехчленный цикл Cd₂O₂, занимающий центральное положение в молекуле, ассиметричен и заметно изогнут. Двухгранный угол между плоскостями O2Cd1O2# равен 14,8°. Валентные углы OCdO и CdOCd составляют 72,4° и 106,4° соответственно. Триазольный, фенильный и пиридинильные циклы лежат практически в одной плоскости, а 2-гидроксифенильный фрагмент повернут относительно пиридинильного кольца на 89,1°.



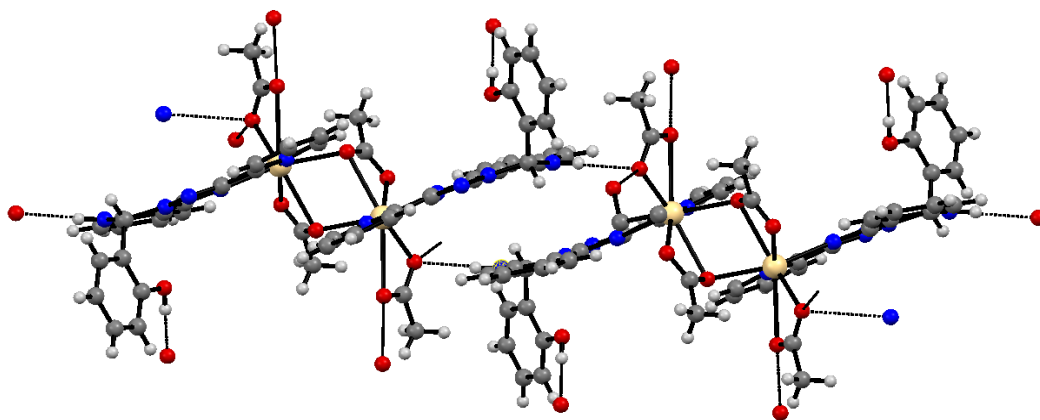


Рисунок 3.14. Структура молекулы комплекса **K15**. Наиболее важные длины связей (Å): Cd1-O4 2,2497(19), Cd1-O1 2,279(2), Cd1-N1 2,307(2), Cd1-O2#1 2,328(2), Cd1-N2 2,3717(18), Cd1-O2 2,587(2), Валентные углы (°): O4-Cd1-O1 86,59(7), O4-Cd1-N1 125,63(7), O1-Cd1-N1 147,17(7), O4-Cd1-O2#1 103,82(7), O1-Cd1-O2#1 92,80(7), N1-Cd1-O2#1 85,81(7), O4-Cd1-N2 99,15(7), O1-Cd1-N2 98,32(7), N1-Cd1-N2 72,73(7), O2#1-Cd1-N2 155,00(7), O4-Cd1-O2 138,77(7), O1-Cd1-O2 53,43(7), N1-Cd1-O2 95,41(7), O2#1-Cd1-O2 72,35(8), N2-Cd1-O2 96,57(7).

Связь N2-N3 (1,352 Å) несколько короче стандартной одинарной связи азот-азот (1,451 Å), что может быть вызвано делокализацией двойной связи в триазольном фрагменте. Связь C22-N4 (1,470 Å) заметно удлинена, что свидетельствует о ее низкой прочности. Остальные связи в пределах органических лигандов имеют обычные значения [239].

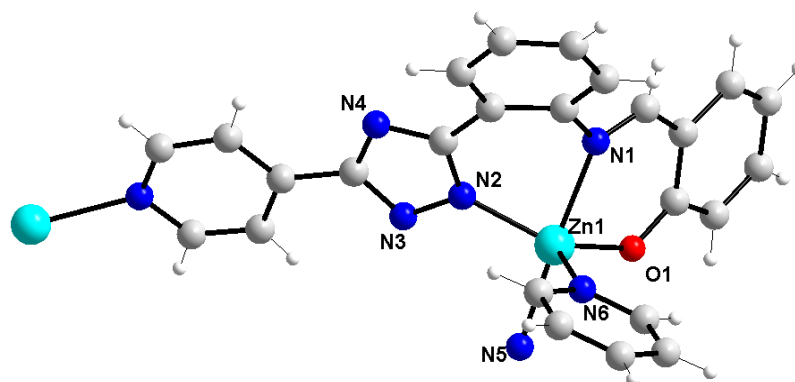
Молекулы этанола занимают внешнесферное положение и одна из них неупорядочена. Стабилизация кристаллической решетки осуществляется за счет системы межмолекулярных водородных связей (N5_L...O4_L 3,013 Å, H5C_L...O4_L 2,14 Å, угол N5_L-H5C_L-O4_L 171,9°, O5_L...O3_L 2,645 Å, H5B_L...O(3)_L 1,81 Å, угол O5_L-H5B_L-O3_L 178,8°, O4_L...O1S_{EtOH} 2,893 Å, O5_L...O2S_{EtOH} 3,061 Å) и невалентных взаимодействий между сопряженными азотсодержащими гетероциклами соседних молекул комплекса, плоскости которых расположены практически параллельно на расстоянии ~3.5 Å (π/π-взаимодействия) (Рисунок 3.14).

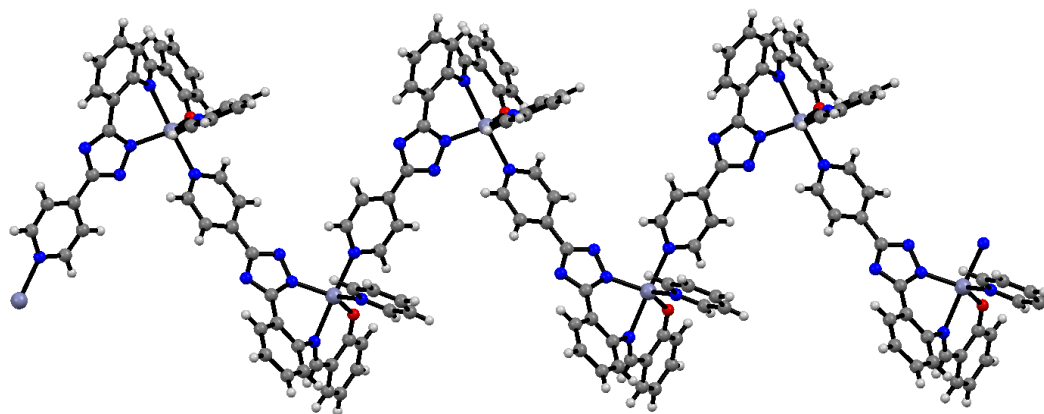
Таким образом, проведенные исследования показывают, что взаимодействие ацетатов цинка и кадмия с циклической формой **H₂L1** приводит к комплексам с различной координированной формой триазола: циклической для солей кадмия и азометиновой для солей цинка. Скорее всего, таутомерное превращение устойчивой циклической формы лиганда H₂L1 и его аналогов в азометиновую форму индуцируется депротонированием гидроксогруппы при комплексообразовании, т.е.

координация ОН-группы является движущей силой таутомеризации. Заметим, что на эффективность таутомерного превращения значительное влияние оказывает природа иона-комплексообразователя. По-видимому, это связано с меньшей поляризующей способностью иона Cd^{2+} по сравнению с ионом Zn^{2+} .

Аналогичные таутомерные переходы зарегистрированы для пиридин-3-ил и пиридин-4-ил производных **H₂L2** и **H₂L3** соответственно при реакции указанных лигандов с ацетатом цинка. Экзогенная природа пиридинового атома азота приводит к образованию полимерных комплексов **K2** и **K3**. Последнее сказывается на низкой растворимости соединений в большинстве растворителей. По данным термogravиметрического анализа координационных соединений **K2** и **K3** молекула этанола удаляется при довольно высокой температуре (50-180°C). Процесс сопровождается небольшим максимумом на кривой ДТА при 70°C для **K2** и 85°C для **K3**. При температуре 230°C (**K2**) и 280°C (**K3**) начинается термоокислительная деградация триазола, переходящая в процесс выгорания органического остатка. Процесс завершается при температуре 650-700°C.

Для объективного подтверждения строения полимерных комплексов был выполнен рентгеноструктурный анализ комплекса аддукта **K3** с пиридином [232]. Комплекс **K3** кристаллизуется в виде сольвата с хлороформом состава $[\text{ZnL}^2 \cdot \text{Py}] \cdot \text{CHCl}_3$ и имеет полимерное строение. Молекула хлороформа разупорядочена и занимает две позиции с заселенностью 0,35 и 0,65 соответственно. Фрагмент полимерной цепочки комплекса **K3** представлен на рисунке 3.15.





*Рисунок 3.15. Молекулярная структура, нумерация атомов (вверху) и фрагмент кристаллической структуры (внизу) комплекса **К3**. Наиболее важные длины связей (Å): Zn(1)-O(1) – 1,937; Zn(1)-N(2) - 2,001; Zn(1)-N(6) - 2,091; Zn(1)-N(5) - 2,159; Zn(1)-N(1) - 2,208. Валентные углы (°): O(1)-Zn(1)-N(2) - 136,1; O(1)-Zn(1)-N(6) - 111,1; N(2)-Zn(1)-N(6) - 111,8; O(1)-Zn(1)-N(5) - 89,8; N(2)-Zn(1)-N(5) - 99,2.*

Координационная сфера атома цинка имеет искаженную тригонально-бипирамидальную геометрию с атомами азота азометинового фрагмента N1 и пиридинового кольца N5 соседней молекулы в аксиальных позициях. Экваториальная плоскость образована атомом кислорода O1 и атомом азота N2 дважды депротонированной хелатофорной группы триазола, а также атомом азота координированной молекулы пиридина N6. Центральный атом приподнят над основанием пирамиды на 0,118 Å. Лиганд координирован в дважды депротонированной азометиновой форме. Атом азота триазольного цикла N3 не участвует в координации, что может быть вызвано дополнительной координацией атома азота N1 салицилиденовой хелатофорной группы, стабилизирующей монодентатную координацию триазола. Полимерная цепочка комплекса **К3** имеет зигзагообразное строение, угол Zn-Zn-Zn составляет 87,17°. Особенностью кристаллической структуры соединения является образование каналов, которые занимают разупорядоченные молекулы хлороформа.

3.3 Фотофизические свойства координационных соединений Zn, Cd и Ag(I) с функционализированными триазолами

Координационные соединения гетероциклов, содержащие N, O - донорные центры, являются перспективным материалом для создания новых оптических ма-

териалов. В литературе имеется большое число данных об использовании таких координационных соединений при создании электролюминесцентных устройств [244] и флуоресцентных зондов [245]. Большим преимуществом таких люминофоров, по сравнению с классическими кристаллофосфорами, является возможность плавно изменять фотофизические свойства комплексов за счет варьирования заместителей в органических лигандах. Однако в каждом конкретном случае изучение влияния природы органических лигандов на состав и функциональные свойства комплексов на их основе является предметом отдельного исследования.

На сегодняшний день имеется большое количество экспериментальных данных, позволяющих осуществить молекулярный дизайн люминофоров на основе комплексов металлов с замкнутой d^{10} -оболочкой. Люминесцентные свойства таких соединений определяются в основном электронными переходами в лиганде. Роль металла в данном случае сводится к уменьшению конформационной подвижности органической молекулы и изменению энергетической структуры молекулярных орбиталей лиганда при комплексообразовании и, как следствие, изменению фотофизических характеристик комплекса по сравнению с исходным органическим соединением.

Исследуемые функционализированные триазолы являются перспективными кандидатами для оптимизации люминесцентных характеристик соединений, поскольку способны не просто связывать ионы металлов, а координироваться в разных таутомерных формах, что расширяет число факторов, определяющих фотофизические свойства.

В спектрах диффузного отражения твердых образцов комплексов **K16**, **K17** и **K18** с циклической формой лиганда **L13** наблюдаются две широкие полосы с максимумами 286-294 и 353-368 нм (табл. 3.5), отвечающие π - π^* электронным переходам в органическом лиганде. По сравнению со спектром свободного лиганда максимумы смещены в длинноволновую область. Полученные данные свидетельствуют о возможности возбуждения люминесценции при поглощении интенсивной линии ртути. Все указанные соединения при возбуждении УФ-излучением люминесцируют в синей области спектра, причем квантовый выход люминесценции и время жизни возбужденного состояния зависят от природы центрального атома. Спектр фотолюминесценции соединений **K16-K18** представляет собой широкую

полосу с максимумом 452-455 нм. Следует отметить, что положение максимума излучения практически совпадает с максимумом для свободного лиганда, что объясняется сохранением таутомерной формы.

Квантово-химические расчеты, выполненные для **L13** и **K16**, показывают, что основной вклад в граничные орбитали вносят атомы лиганда, в то время как АО цинка практически не участвуют в их образовании. ВЗМО, как лиганда так и цинкового комплекса преимущественно локализована на иминофенильном и триазольном фрагментах. Низшая вакантная орбиталь в основном локализована на пиридинном и триазольном кольцах. Это позволяет отнести возникновение фотолюминесценции комплекса за счет π - π^* -перехода в органическом фрагменте, без переноса заряда с металла на лиганд. При переходе от **L13** к **K16** происходит уменьшение энергетического зазора между граничными орбиталями, что согласуется с незначительным батохромным сдвигом максимума излучения [237].

При переходе от лиганда к цинковому комплексу интенсивность излучения возрастает в 6,1 раз, в то время как для комплексов кадмия и серебра увеличение происходит 1,5 и 1,8 раза соответственно (Рисунок 3.16). Очевидно, что основной причиной увеличения интенсивности фотолюминесценции является возрастание жесткости молекулы при комплексообразовании и уменьшении колебательных потерь энергии.

Таблица 3.5.

Фотофизические характеристики координационных соединений **K1-K12**, **K15-K18**.

| Комплекс | Поглощение $\lambda_{\text{макс}}$ нм | Излучение $\lambda_{\text{макс}}$ нм | Квантовый выход Q % | Время жизни τ нс |
|-----------|--|---|---------------------------|--------------------------|
| K1 | 407 | 494 | 34,6 * | 5,2 |
| K2 | 336, 426 | 477 | 28,4 | 2,1 |
| K3 | 395 | 485 | 1,2 | 0,9 |
| K4 | 416 | 506 | 10,9 | 3,1 |
| K5 | 401 | 512 | 3,3 | 2,3 |
| K6 | 404 | 510 | 12,9 | 2,8 |
| K7 | 405 | 510 | 19,9 | 2,9 |
| K8 | 412 | 503 | 7,9 | 2,1 |

| | | | | |
|------------|----------|-----|------|-----|
| К9 | 404 | 508 | 15,3 | 2,9 |
| К10 | 408 | 504 | 17,9 | 4,2 |
| К11 | 401 | 492 | 10,6 | 4,9 |
| К12 | 398 | 490 | 3,1 | 1,9 |
| К15 | 294, 358 | 455 | ** | 0,6 |
| К16 | 287, 353 | 450 | 12,5 | 1,6 |
| К17 | 288, 355 | 458 | ** | 0,8 |
| К18 | 286, 368 | 455 | ** | 1,1 |

* - крупнокристаллический образец.

** - не измерялся

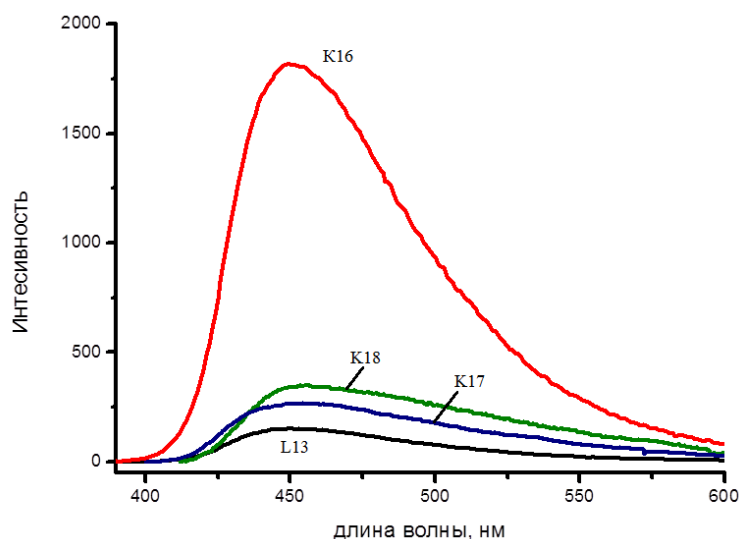


Рисунок 3.16. Спектры люминесценции твердых образцов *L13, K16-K18*.

Квантовый выход люминесценции твердого образца соединения **К16** составляет 12,5 %, для комплексов кадмия и серебра измерения не приводились. Время затухания фотолюминесценции, зарегистрированное на длине волны, соответствующей максимальной интенсивности фотолюминесценции образца, носит моноэкспоненциальный характер. Все комплексы являются флуоресцентными, время жизни возбужденного состояния для них находится в наносекундном диапазоне, уменьшаясь в ряду Zn-Cd-Ag. Следует отметить, что интенсивность фотолюминесценции соединения **К15**, содержащего триазол в циклической форме, меньше чем для **К17**.

Возможной причиной этого может служить, реализация стэкинг-взаимодействия в кристаллической решетке комплекса **K15**, что, согласно литературным данным [248], приводит к появлению дополнительных путей безызлучательных потерь энергий.

Биядерное координационное соединение **K1** и его аналоги **K4-K12** с азометиновой формой триазола проявляют фотофизические свойства, кардинально отличающиеся от свойств комплексов с циклической формой лиганда [232, 242]. Максимум спектра поглощения ($\lambda = 407$ нм) раствора комплекса Zn_2L_{12} смещен в красную область на 70 нм по отношению к соответствующему спектру лиганда. При этом экстинкция в длинноволновой полосе **K1** многократно выше таковой для лиганда ($130 \cdot 10^3$ и $17 \cdot 10^3$ $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ соответственно). Возможно, значительный красный сдвиг полос для комплексов и возрастание их интенсивности связаны с уплощением и, как следствие, увеличением цепи π -сопряжения отдельных фрагментов каждого лиганда при связывании в металлокомплекс. Квантово-механический расчет для соединения **K1** дает значение электронного перехода при 405,14 нм, что прекрасно согласуется с наблюдаемым спектром. При этом рассчитанная сила осциллятора для лиганда ($f = 0,147$) возрастает почти в три раза при расчете для комплекса ($f = 0,412$), что качественно согласуется с увеличением коэффициента экстинкции. Анализ волновых функций ВЗМО и НВМО показывает, что переход в комплексе включает небольшой перенос заряда с пиридинового фрагмента на салицилиденный через ион цинка. Ионы цинка имеют атомный заряд, рассчитанный по Малликену в методе ТФП, равный +1,12. Это приводит к существенной поляризации лигандов, усилению и красному смещению первой полосы поглощения [242].

В спектре возбуждения **K1** наблюдается две полосы с максимумами при 365 и 447 нм. При возбуждении УФ-излучением комплекс **K1** и его аналоги **K4-K12** проявляют интенсивную фотолюминесценцию в видимой области спектра. Спектр люминесценции твердого образца **K1** имеет вид широкой полосы с максимумом при 495 нм (Рисунок 3.17).

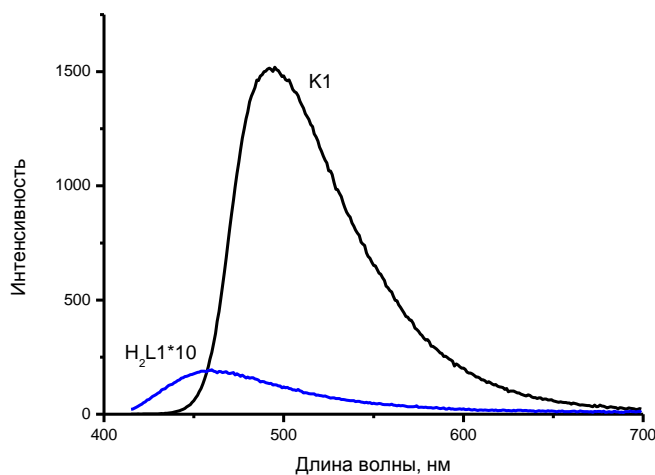


Рисунок 3.17. Спектры люминесценции твердых образцов **H₂L1** и **K1**.

При переходе от **H₂L1** к цинковому комплексу на его основе интенсивность излучения возрастает в 78 раз, при этом по сравнению со свободным лигандом максимум смещен в длинноволновую область на 45 нм. Такое смещение является следствием перехода в азометиновую форму и депротонирования органического лиганда при образовании комплекса, что значительно уменьшает энергетический зазор между граничными орбиталями. Подобное предположение согласуется с результатами квантово-химических расчетов методами PM3 и DFT. Согласно полученным данным фотолюминесценция в комплексе **K1** связана с переносом энергии между граничными орбиталями, локализованными преимущественно на азометиновых фрагментах. Связывающий характер ВЗМО и разрыхляющий НВМО, а также граничная поверхность орбиталей, позволяют интерпретировать спектр люминесценции как результат $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода с внутримолекулярным переносом заряда лиганд-лиганд. Было также установлено, что наряду с интенсивными электронными переходами лиганда в спектре комплекса **K1** проявляются более слабые переходы с переносом заряда между лигандами, которые соответствуют возбуждению комплекса в S_1^* и S_2^* состояниях. Электронные переходы $S_0 \rightarrow S_1^*$ и $S_0 \rightarrow S_2^*$ по данным расчетов [246] являются квазивырожденными и в спектре поглощения проявляются в виде уширения основной полосы фотолюминесценции справа.

Введение заместителей в иминофенильный фрагмент приводит к незначительному батохромному сдвигу максимума излучения на 7-16 нм независимо от природы заместителей, в то время как введение электроакцепторных заместите-

лей в салицилиденовый фрагмент приводит к гипсохромному сдвигу. Интенсивность излучения комплексов **K4-K12** в 2-10 раз меньше чем **K1**, что может быть связано с образованием дополнительных пл* состояний, которые способствуют безызлучательной дезактивации возбужденного состояния. Абсолютный квантовый выход для комплексов варьируется в пределах 3,1-34,6% с максимальным значением для **K1**. Все рассматриваемые комплексы цинка являются флуоресцентными, время жизни возбужденного состояния для них варьируется в пределах 1,9 - 5,2 нс.

Дальнейшие исследования биядерного комплекса **K1** показали, что воспроизведение синтеза в разных температурных режимах приводит к образцам с различной интенсивностью люминесценции [247]. С целью изучения данного явления были исследованы образцы координационного соединения цинка с H_2L1 , полученные путем быстрого и медленного охлаждения растворов реакционной смеси ацетата цинка и H_2L1 в смеси ДМСО-этанол и 1,4-диоксане. Образцы **K1(Б)** и **K13(Б)**, полученные быстрой кристаллизацией характеризуются низкой степенью кристалличности, что подтверждается наличием размытых пиков в дифрактограммах и визуально наблюдается на микрофотографиях (рисунок 3.18.). В то же время медленная кристаллизация приводит к образованию хорошо сформированных кристаллов с близкими размерами.

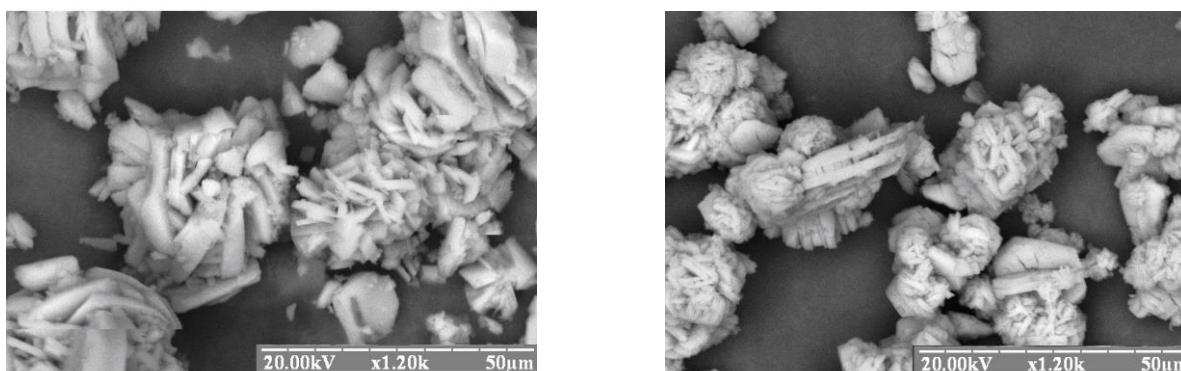


Рисунок 3.18. Микрофотографии **K1(A)** (слева) и **K1(B)** (справа).

Общий вид излучения для всех четырех образцов одинаков, однако положение максимума в спектре для образцов **K13(A)** (499 нм) и **K13(B)** (508 нм) сдвинуто в длинноволновую область, по сравнению с **K1(A)** (494) и **K1(B)** (501) (рисунок 3.19).

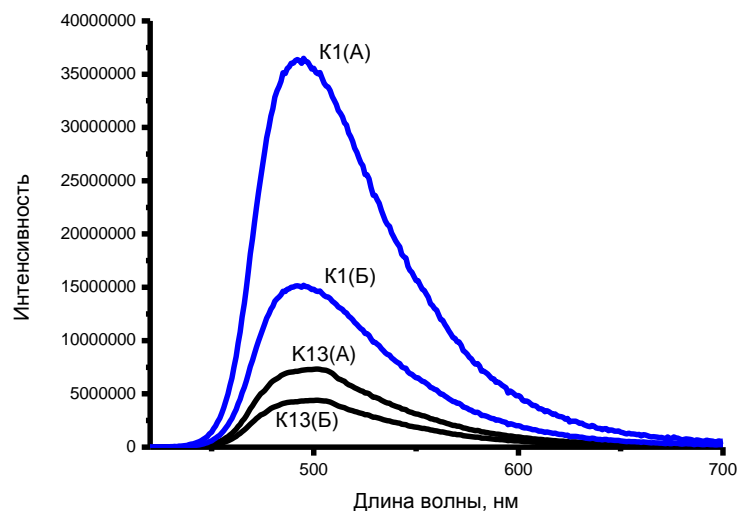


Рисунок 3.19. Спектры люминесценции твердых образцов K1(A) и K1(B) и K13(A) и K13(B).

Интересно отметить, что максимум люминесценции образцов, имеющих меньшую степень кристалличности, полученных при быстрой кристаллизации, смещен в длинноволновую область на 5-7 нм, при этом наибольшую интенсивность люминесценции имеют образцы, полученные медленной кристаллизацией. Такое поведение может связано со многими причинами - от различной структуры, до наличия примесей, тушащих люминесценцию. Скорее всего меньшая интенсивность люминесценции мелкокристаллических образцов связана с меньшей упорядоченностью сольватных молекул, колебания которых вызывают тушение люминесценции. Меньшая эффективность свечения образцов комплекса **K13** и батохромный сдвиг, по сравнению **K1** очевидно связаны с реализацией стэкинг-взаимодействия в кристаллической решетке **K13**. Согласно литературным данным [248] такое взаимодействие обычно приводит к уменьшению величины энергетического зазора между граничными орбиталями, проявляющемся в батохромном сдвиге максимума излучения, и тушению интенсивности флуоресценции за счет появления дополнительных колебательных уровней.

Интересно отметить, что интенсивность люминесценции растворов **K1** и **K4-K12** в ДМСО значительно слабее чем люминесценция лигандов, т.е. наблюдается обратная картина по сравнению с твердыми образцами. Скорее всего это связано с сольватацией растворенных молекул и возрастанием за счет этого безызлучатель-

ных потерь энергии. Значительное возрастание интенсивности люминесценции при переходе от раствора к твердой фазе описано в литературе как явление *aggregation induced emission* (излучение вызванное агрегацией или AIE) [249, 250]. Большинство соединений, для которых было описано данное явление, относится к органическим люминофорам, и лишь несколько примеров известно для комплексов d-металлов [250]. Раствор **K1** в ДМСО проявляет очень слабую люминесценцию с максимумом при 505 нм. Квантовый выход составляет всего 1,8% (рисунок 3.20).

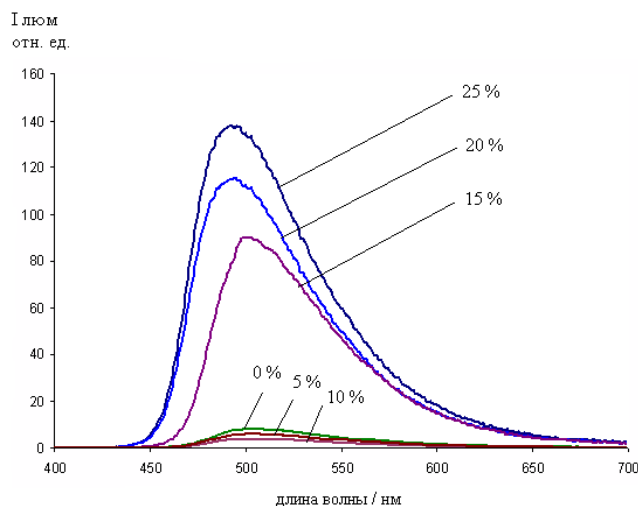


Рисунок 3.20. Спектры люминесценции растворов и суспензии **K1** в смеси ДМСО-вода.

Постепенное добавление воды к раствору **K1** в ДМСО приводит к еще большему ослаблению люминесценции, при этом положение максимума излучения не изменяется. Уменьшение интенсивности люминесценции при добавлении первых порций воды может быть связано с образованием гидратов **K1** и тушению люминесценции вследствие безызлучательных потерь энергии за счет колебания ОН-осцилляторов. Увеличение содержания воды до 15 % приводит к резкому увеличению интенсивности люминесценции. Подобное поведение можно объяснить агрегацией молекул комплекса и образованием микрогетерогенной системы **K1**-растворитель, в которой молекулы люминофора обладают меньшей подвижностью и слабее теряют энергию возбуждения. Увеличение содержания воды в растворителе до 20 и 25 % приводит к дальнейшему увеличению интенсивности люминесценции. Попытки получить устойчивую суспензию в среде с содержанием воды выше 25 % не удалось вследствие быстрой агрегации и седиментации суспензии.

Переход от пиридин-2-илтриазолов к пиридин-3-ил и пиридин-3-ил производным сказывается не только на структурных, но и на спектральных характеристиках (Рисунок 3.21) [251]. При переходе от **H₂L2** к цинковому комплексу **K2** наблюдается bathochromный сдвиг в спектре фотолюминесценции и увеличение интенсивности сигнала. Квантовый выход излучения составляет 28,4%, что уступает крупнокристаллической фракции **K1**, но превышает значение для остальных образцов **K1** и **K13**. Для пары **H₂L3** – **K3** наблюдается гипсохромный сдвиг в спектре люминесценции при переходе от лигандов к комплексу. Гипсохромный сдвиг максимума излучения фотолюминесценции обусловлен скорее всего разрушением при комплексообразовании низкоэнергетических таутомерных форм лиганда, равновесие между которыми зарегистрировано в растворах. Значение квантового выхода фотолюминесценции **K3** значительно меньше значений для ранее описанных комплексов и составляет 1,2 %.

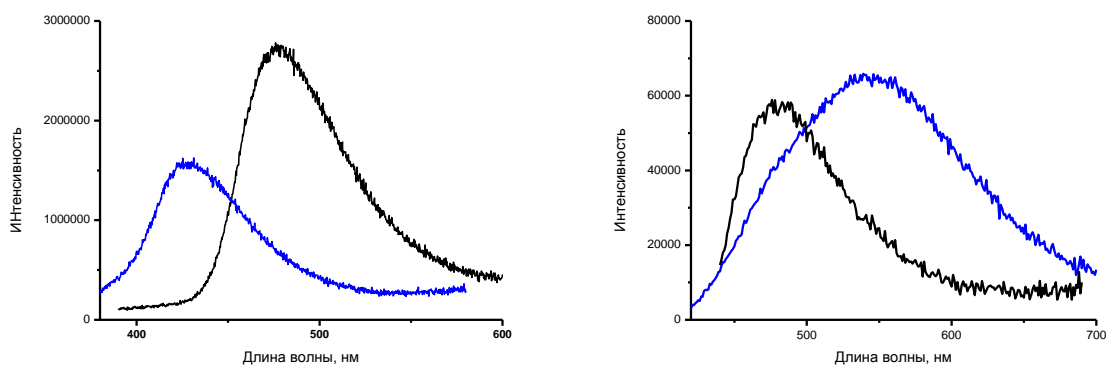


Рисунок 3.21. Спектры люминесценции твердых образцов **H₂L2-K2** слева и **H₂L3-K3** справа.

Варьирование природы альдегидного фрагмента за счет замены салицилового альдегида на 2-гидроксиафталинкарбальдегид-1 и 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолон-5 подтвердило общую закономерность уменьшения интенсивности фотолюминесценции при переходе от 2- и 3-пиридинильных производных к 4-пиридинильным (Таблица 3.6.). При этом увеличение сопряжения для комплексов **K19-K21** приводит к значительному уменьшению разницы между ВЗМО, НВМО и bathochromному сдвигу максимума излучения до 515-590 нм. Напротив для комплексов **K22-K24** по сравнению с салицилиденовыми аналогами наблюдается неболь-

шой гипсохромный сдвиг. Общая интенсивность фотолюминесценции **K19-K24** меньше показателей для аналогичных комплексов **K1-K3** [251].

Таблица 3.6.

Фотофизические характеристики координационных соединений
K19-K21 и K22-K24.

| Соединение | $\lambda_{\text{макс}}$, нм | $I_{\text{люм.}}$, отн. ед | Соединение | $\lambda_{\text{макс}}$, нм | $I_{\text{люм.}}$, отн. ед |
|------------|---------------------------------|--------------------------------|------------|---------------------------------|--------------------------------|
| K19 | 515 | 80 | K22 | 477 | 110 |
| K20 | 525 | 90 | K23 | 473 | 150 |
| K21 | 590 | 14 | K24 | 490 | 45 |

3.4 Исследование электролюминесцентных свойств тонких пленок K1

Органические электролюминесцентные устройства (ОЭЛУ) в настоящее время получили широкую известность благодаря многочисленным применениям, в частности, в плоских дисплеях. Они представляют собой многослойные сэндвичевые структуры, обладающие способностью преобразовывать электрическую энергию в световую [252, 253]. Упрощенно сэндвич-структуры имеют вид анод/излучающий слой/катод. Их важнейшим элементом является материал светоизлучающего слоя. Потенциальный материал светоизлучающего слоя электролюминесцентного устройства должен обладать высокой интенсивностью фотолюминесценции, термической стабильностью, способностью к образованию тонких пленочных покрытий (100 нм) и с точки зрения дальнейшего промышленного выпуска электролюминесцентных устройств с его использованием, материал должен иметь низкую стоимость. В последнее десятилетие активно ведется поиск новых тонкопленочных электролюминесцентных материалов на основе металлоорганических координационных соединений. Сочетание в одной молекуле ионов металлов и органических лигандов, возможность целенаправленного изменения состава и строения координационных соединений открывают возможности получения на их основе молекулярных материалов для ОЭЛУ с эффективной электролюминесценцией в широком диапазоне длин волн [117, 118]. Особое место среди различных классов органических люминесцентных материалов занимают комплексы металлов с лигандами, содержащими азометиновую C=N связь и электронодонорные атомы кис-

лорода и/или азота. Перспективными материалами для создания ОЭЛУ являются комплексы с цинком [209], которые излучают в диапазоне от голубого до красного света, причем некоторые структуры, такие как $Zn(BTZ)_2$ генерируют белый свет. Кроме того, в оптимальных электронных устройствах достигаются высокие энергетические характеристики: яркость до 19000 кд/м^2 , эффективность электролюминесценции до 25 кд/А . Несомненный интерес представляет и природа излучения таких комплексов. Существует точка зрения, что в комплексах легких металлов, таких как цинк, излучение имеет сходство с излучением лиганда, а металл в этом случае выполняет роль связующего элемента, придающего жесткость структуре [254]. Важными критериями, определяющими возможность использования таких соединений для создания эмиттеров кроме эффективной люминесценции, являются легкость получения, термическая стабильность, способность к формированию тонких слоев и транспорту электронов в них. Результаты исследования комплексов **К1**, **К4-К12** показали, что такие соединения отвечают всем перечисленным требованиям. Комплексы термически устойчивы до температур $380\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$, что создает предпосылки для получения аморфных пленок при термовакуумном напылении. Немаловажным свойством таких комплексов является их молекулярное строение, обуславливающее растворимость в малополярных растворителях, необходимую для создания тонких пленок методом центрифугирования.

Для исследования возможности использования синтезированных соединений в качестве эмиттеров в ОЭЛУ были получены тонкие пленки на основе **К1** и изучены их свойства. Для улучшения пленкообразующих свойств использовались системы с PVC. Электролюминесцентные свойства пленок на основе **К1** и PVC исследовали в сэндвич-структурах состава ITO/PEDOT(100 нм)/PVC:K1(60 нм)/LiF(2 нм)/CaMg(150 нм)/Ag(50 нм). Поверхность ITO предварительно очищали в органических растворителях под действием ультразвука и последующим травлением в воздушной плазме. PEDOT (2,8 масс % водный раствор поли(стиролсульфонат)/поли(2,3-дигидротиено(3,4-b)-1,4-диоксан)) и композиции **К1** : PVC : ТГФ наносили на ITO методом центрифугирования. Наличие слоя PEDOT приводит к улучшению характеристик электролюминесцентного устройства за счет понижения барьера на границе анод/излучающий слой, сглаживания поверхности ITO и уменьшения вероятности электрического пробоя благодаря снижению флук-

туаций напряженности электрического поля [255, 256]. Толщину сформированных пленок измеряли на микроинтерферометре Линника (МИИ-4М). Вещества PEDOT, PVC, ТГФ фирмы Aldrich использовали без дополнительной очистки. Катоды (LiF/CaMg/Ag) напыляли на поверхность излучающих слоев методом термического испарения в вакууме (10^{-5} торр). Очень тонкий слой LiF на поверхности катода уменьшает работу выхода и формирует омический контакт, что позволяет улучшить инжекцию электронов, а также уменьшить вероятность тушения экситона на поверхности металлического катода. [257, 258]. Толщину напыленных слоев контролировали с помощью кварцевого генератора. На металлический электрод подавали отрицательный потенциал, а к прозрачному электроду подводили положительный. Напряжение изменяли от 0 до 20 вольт. Вольт-амперные (ВАХ) и вольт-яркостные (ВЯХ) характеристики снимали на специально разработанном комплексе. Электролюминесценцию регистрировали на CCD спектрометре Avantes. Все измерения проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Спектры поглощения пленки PVC, допированной **K1**, обнаруживают присутствие допанта появлением новой полосы с максимумом при 407 нм, а также деформацией полосы поглощения PVC (Рисунок 3.22). При возбуждении излучением с длиной волны как совпадающей с максимумом поглощения комплекса, так и PVC (340 нм) наблюдается излучение комплекса в области 504 нм. Отсутствие излучения PVC в этой композиции объясняется эффективным переносом электронной энергии с PVC на **K1**, чему способствует полное перекрывание полос излучения PVC и поглощения **K1**.

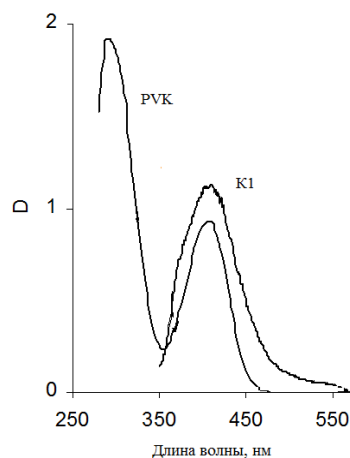


Рисунок 3.22. Спектры поглощения раствора **K1** в ТГФ и пленки PVC.

С целью обнаружения флуоресценции соединений в пленках PVC исследовано их излучение с задержкой 0,1 мс после импульса возбуждения. Области излучения как быстрой так и замедленной флуоресценции соединения **K1** при возбуждении в полосу поглощения комплекса (400 нм) совпадают (рисунок 3.22) и новых полос в этих условиях эксперимента не обнаружено. Для пленки PVC без допанта при задержке 0,1 мс наряду с полосой флуоресценции ($\lambda_{\text{max}} = 410$ нм) [259] появляется полоса в области 500 нм, которая принадлежит флуоресценции эксимеров [260].

Исследование ЭЛ структуры ITO/PEDOT/PVC/LiF/CaMg/Ag показало, что спектр ее излучения имеет сходство с замедленной флуоресценцией PVC – спектр электролюминесценции также состоит из двух полос, но смещенных в красную область. Интересно, что аналогичная структура, в которой в пленку PVC введен лиганд **H₂L1**, в равных экспериментальных условиях (при подаче напряжения на электроды до 20 В) не проявляет электролюминесценцию, т.е. присутствие лиганда затрудняет развитие люминесценции PVC.

При исследовании ЭЛ свойств структуры ITO/PEDOT/Zn₂L1₂:PVC/LiF/CaMg/Ag выявлено, что под действием приложенного постоянного напряжения появляется сине-зеленое свечение с $\lambda_{\text{max}} = 493$ нм (Рисунок 3.23). Интенсивность ЭЛ резко увеличивалась при незначительном повышении напряжения свыше порогового значения ($U_{\text{пор}} = 6$ В), плотность тока при этом была невелика (Рисунок 3.24).

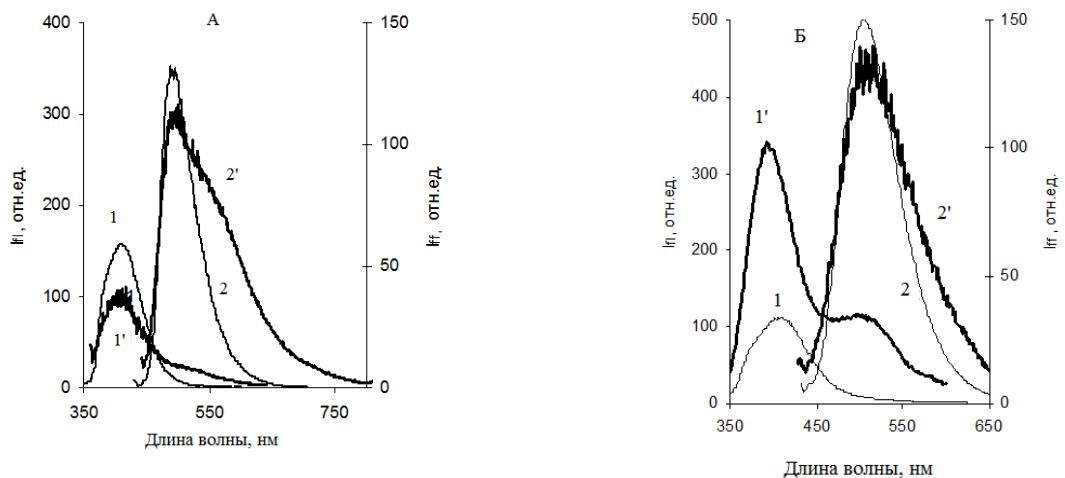


Рисунок 3.23. Быстрая (1, 2) и замедленная (1', 2') флуоресценция порошков (а) и пленок (б): PVC (1, 1'), K1 (2, 2').

Важно, что при многочисленных измерениях ВАХ и ВЯХ электролюминесценция появлялась практически при одних и тех же значениях напряжения, что свидетельствует о достаточно высокой электростабильности соединения **K1**.

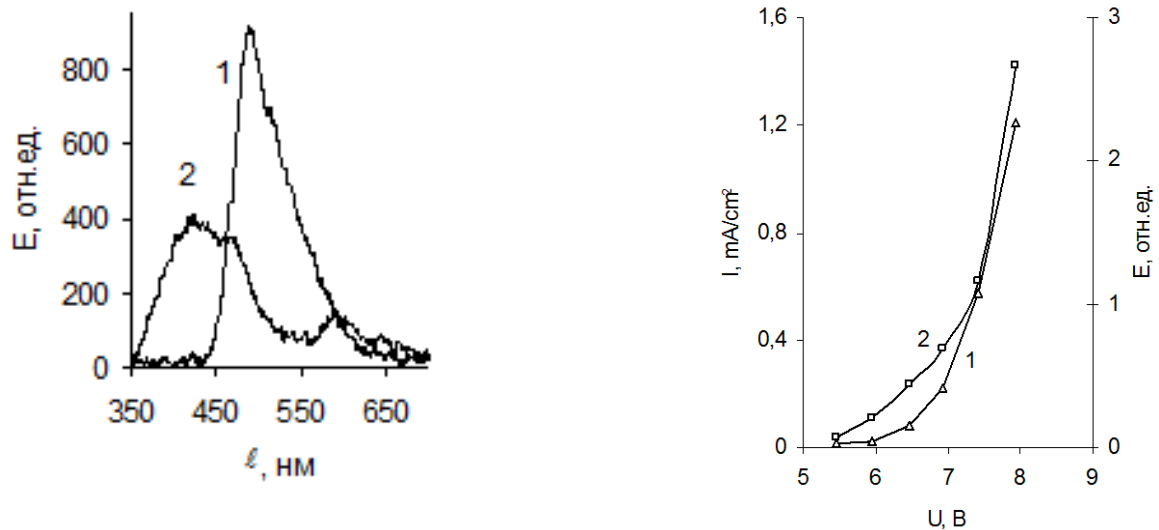


Рисунок 3.24. Спектры ЭЛ структур: 1 - ITO/PEDOT/K1:PVC/LiF/CaMg/Ag, 2 - ITO/PEDOT/PVC/LiF/CaMg/Ag (слева) и ВЯХ (1) и ВАХ (2) структуры ITO/PEDOT/K1:PVC/LiF/CaMg/Ag (справа).

Сравнение спектра электролюминесценции **K1** в PVC со спектрами фотолюминесценции показало, что по характеру они практически полностью совпадают со спектрами флуоресценции порошка **K1**. Отсутствие деформации спектра электролюминесценции Zn_2L_2 в PVC за счет свечения самого полимера свидетельствует о том, что под действием тока светится только **K1**. Возможно, что при столь низких напряжениях нет оснований ожидать появления люминесценции PVC, поскольку, без допантов он начинает люминесцировать при напряжении ≈ 20 В. С другой стороны, если в результате рекомбинации зарядов молекулы PVC окажутся в возбужденном состоянии, энергия безызлучательно или через перепоглощение кванта света должна быть передана молекулам **K1**, о чем говорят обсужденные выше спектральные исследования.

Таким образом, экспериментально установлено, что комплекс **K1**, введенный в пленку PVC в сэндвич-структуре ITO/PEDOT/ Zn_2L_2 :PVC/LiF/CaMg/Ag люминесцирует с достаточно низким пороговым напряжением (~ 6 В), и электролюминесценция имеет флуоресцентную природу. Комплекс **K1** и его аналоги являются пер-

спективными электролюминесцентными веществами, поэтому их можно рекомендовать в качестве эмиттеров для ОЭЛУ [261, 262].

3.5 Исследование противогрибковой активности 5-(2'-гидроксифенил)-2-(2'-пиридил)-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизинов и координационных соединений цинка на их основе

Одним из направлений биоскрининга является поиск новых противогрибковых препаратов. Среди соединений, обладающих фунгицидным действием, особое место занимают 1,2,4-триазолы и конденсированные системы на их основе, обладающие широким спектром биологической активности [263, 264]. Активный поиск новых биологически активных триазолов продолжается и сейчас, в первую очередь за счет комбинирования триазольного ядра и других фармакопейных групп. Недавно была установлена высокая биологическая активность азометиновых производных 1,2,4-триазола и их координационных соединений с d-металлами [265-267]. Учитывая выше сказанное, 5-(2'-гидроксифенил)-2-(2'-пиридил)-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизины H₂L1 и H₂L4-H₂L7 и координационные соединения цинка K1 и K4-K7 могут рассматриваться как перспективные соединения для биологических испытаний.

Для биоиспытаний использовали музейный штамм грибов *Candida albicans* ССМ 885 (типовой). Плотность исходной суспензии грибов - $5 \cdot 10^5$ КОЕ в мл. Смеси грибов и изучаемых веществ инкубировали при 37 °С в течение 48 часов. Результат оценивали по появлению мутности в пробирках, что свидетельствовало о росте грибов и по высеву бактериологической петлёй на агаризованную среду Сабуро содержимого пробирок, в которых визуально не регистрировался рост.

Результаты исследований представлены в таблице 3.7. Видимый рост грибов отсутствовал в пробирках, где они инкубировались в присутствии соединений H₂L1, H₂L4 и H₂L5, а также K1 и K5. Минимальная игибирующая концентрация (МИК) для данных соединений составила 500 мкг/мл. Во всех опытах с использованием остальных соединений за время инкубации наблюдался рост грибов. После посева содержимого пробирок, в которых отсутствовал видимый рост микробов, на агаризованную среду Сабуро и инкубации посевов при 37 °С в течение 48 часов

рост грибов отсутствовал в пробах, содержащих соединения **H₂L1**, **H₂L4** и **H₂L5**. Эти вещества, растворенные в ДМСО, оказывали фунгицидное действие при МИК 500 мкг/мл. Пробы, содержащие соединения **K1** и **K5**, дали рост грибов на агаризованной среде Сабуро. Таким образом, можно сделать вывод, что комплексы триазолов обладают умеренным фунгистатическим действием при МИК 500 мкг/мл.

Таблица 3.7.

Влияние соединений **H₂L1**, **H₂L4-H₂L7**, **K1** и **K4-K7** на рост дрожжеподобных грибов *Candida albicans*.

| Соединение | Действие | Содержание компонентов (мкг/мл) | | Биологическое действие |
|------------------------|----------|------------------------------------|------------|------------------------|
| | | триазол | мирамистин | |
| H₂L1 | ФЦ | 455 | 22,7 | ФЦ |
| | | 500 | 2,5 | ФЦ |
| K1 | ФС | 455 | 22,7 | ФЦ |
| | | 228 | 11,4 | ФЦ |
| | | 114 | 5,7 | ФС |
| H₂L4 | ФЦ | 455 | 22,7 | ФЦ |
| | | 228 | 11,4 | ФС |
| K4 | - | 455 | 22,7 | ФЦ |
| | | 500 | 12,5 | ФЦ |
| | | 500 | 2,5 | ФЦ |
| H₂L5 | ФЦ | 455 | 22,7 | ФЦ |
| | | 250 | 6,3 | ФС |
| | | 500 | 6,25 | ФЦ |
| K5 | ФС | 455 | 22,7 | ФЦ |
| | | 228 | 11,4 | ФС |
| | | 500 | 2,5 | ФС |
| H₂L6 | - | 455 | 22,7 | ФЦ |
| | | 228 | 11,4 | ФС |
| | | 500 | 2,5 | ФЦ |
| K6 | - | 455 | 22,7 | ФЦ |
| | | 228 | 11,4 | ФС |
| | | 500 | 6,25 | ФС |
| H₂L7 | - | 455 | 22,7 | ФЦ |
| | | 228 | 11,4 | ФС |
| | | 500 | 2,5 | ФЦ |
| K7 | - | 455 | 22,7 | ФЦ |
| | | 228 | 11,4 | ФС |

- наличие видимых признаков роста грибов

ФС – фунгистатическое действие

ФЦ – фунгицидное действие

Для увеличения активности исследуемых соединений могут быть использованы добавки ПАВ, усиливающие мембранную проницаемость препарата и как результат его активность. Были поставлены эксперименты по оценке действия триазолов в присутствии субфунгицидных концентраций (менее 30 мкг/мл) катионного детергента мирамистина. Результаты исследования комбинированного действия производных **H₂L1** и **H₂L4-H₂L7** и комплексов цинка с мирамистином (Таблица 3.7.). В результате проведенных испытаний было установлено, что соединения **H₂L1** и **H₂L4-H₂L7** проявляют фунгицидную активность при собственной концентрации 500 мкг/мл и содержании мирамистина в смеси от 2,5 до 22,7 мкг/мл. Фунгистатическое действие при МИК 228-250 мкг/мл и концентрации детергента 11,4 мкг/мл было зарегистрировано для триазолов **H₂L4-H₂L7**. Соединение **H₂L5** оказывал фунгистатическое действие при МИК 250 мкг/мл и концентрации мирамистина 6,3 мкг/мл. Для цинковых комплексов было установлено, что фунгицидное действие проявляется при концентрациях 455-500 мкг/мл и содержании мирамистина 22,7 мкг/мл. При меньшей концентрации мирамистина в ряде случаев была зарегистрирована фунгистатическая активность. Интересно отметить, что для комплекса **K1** фунгицидное действие было отмечено и при концентрации 228 мкг/мл и содержании мирамистина 11,4 мкг/мл. Таким образом, было установлено, что добавление мирамистина к исследуемым соединениям усиливает антигрибковый эффект. При этом данный эффект не может быть связан с активностью самого мирамистина в виду его низких концентраций. Полученные результаты интересны с точки зрения создания новых комбинированных антифунгальных препаратов [268].

3.6 Краткие выводы к главе 3

1. Предложен новый способ функционализации пиридилтриазолов за счет введения в 5-положение триазольного кольца люминофорных заместителей азометинового типа.
2. Спектральными методами и рентгеноструктурным анализом установлено, что в некоординированном состоянии исследуемые триазолы существуют в циклической (триазаиндолизиновой) форме. Изучены фотофизические свойства функционализированных триазолов. Установлено, что данные соединения проявляют слабую

в твердом состоянии и интенсивную в растворах фотолюминесценцию в синей области спектра. Обнаружена высокая чувствительность люминесценции некоторых функционализированных триазолов к наличию в растворе ионов цинка, что может быть использовано для его аналитического определения. Установлено, что селективность определяется переходом люминофора от циклической к азометиновой форме при комплексообразовании.

3. Разработаны и реализованы на практике методы синтеза 24 новых координационных соединения меди(II), цинка, кадмия и серебра(I) с функционализированными триазолами. На основании данных ЯМР, электронной и ИК-спектроскопии сделаны выводы о способе координации лигандов. Показано, что строение комплексов определяется возможностью перехода лигандов от циклической формы к азометиновой, а также расположением атома азота пиридинового кольца.

4. Методом рентгеноструктурного анализа исследовано строение шести координационных соединения. Установлено что:

- В отсутствие донорных центров в фенильном фрагменте триазола кристаллизуются только соединения с циклической формой лиганда. Введение дополнительных донорных атомов в альдегидный фрагмент способствует раскрытию цикла и образованию комплексов с азометиновой формой. Раскрытие триазаиндолизинового цикла определяется природой металла и ослабевает при уменьшении поляризующего действия металла-комплексообразователя.
- Комплексы 2-пиридинных производных с азометиновой формой лиганда имеют молекулярное биядерное строение с μ -N1,N2-мостиковой функцией триазольного кольца. Комплексы 3- и 4-пиридинных производных с азометиновой формой лиганда имеют полимерное строение с μ -N1,N2-мостиковой функцией триазольного кольца.

5. Исследованы фотофизические свойства координационных соединений d^{10} -металлов с функционализированными триазолами. Установлено, что твердые образцы координационных соединений цинка, кадмия и серебра демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию в видимой области спектра с квантовым выходом до 32 %. Показано, что на интенсивность излучения влияют сформированность и однородность кристаллов, а также особенности межмолекулярного взаимодействия

(стэкинг и водородные связи). Обнаружен эффект усиления интенсивности фотолюминесценции при переходе от растворов к твердым образцам для комплексов цинка с азометиновой формой лиганда.

6. Показано, что взаимодействие 5-(фенил)-2-пиридин-2-ил-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизина с солями d^{10} -металлов кроме образования координационных соединений приводит к получению 2-(2'-пиридил)-1,4-дигидро-5Н-1,3,4-бензотриазепин-5-она. Выход последнего определяется природой соли и достигает максимального значения 61% для сульфата цинка. Полученные данные позволяют рекомендовать данный метод синтеза 2-(2'-пиридил)-1,4-дигидро-5Н-1,3,4-бензотриазепин-5-она в качестве препаративного.

7. Сочетание высокой термической стабильности и высоких показателей фотолюминесценции, позволяет рекомендовать изученные соединения в качестве эмиттеров для электролюминесцентных устройств. Это подтверждается генерацией излучения устройством ИТО/PEDOT/ $Zn_2L_1_2$:PVC/LiF/CaMg/Ag при низком пороговом напряжении.

8. Обнаружена противогрибковая активность 5-(фенил)-2-пиридин-2-ил-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизинов и комплексов цинка на их основе. Установлен синергетический фунгицидный эффект комплексов цинка и препарата мирамистин, что позволяет рекомендовать данные системы для создания комбинированных антифунгальных препаратов.

ГЛАВА 4.**Координационные соединения лантанидов и пиридин-2-илтриазолов**

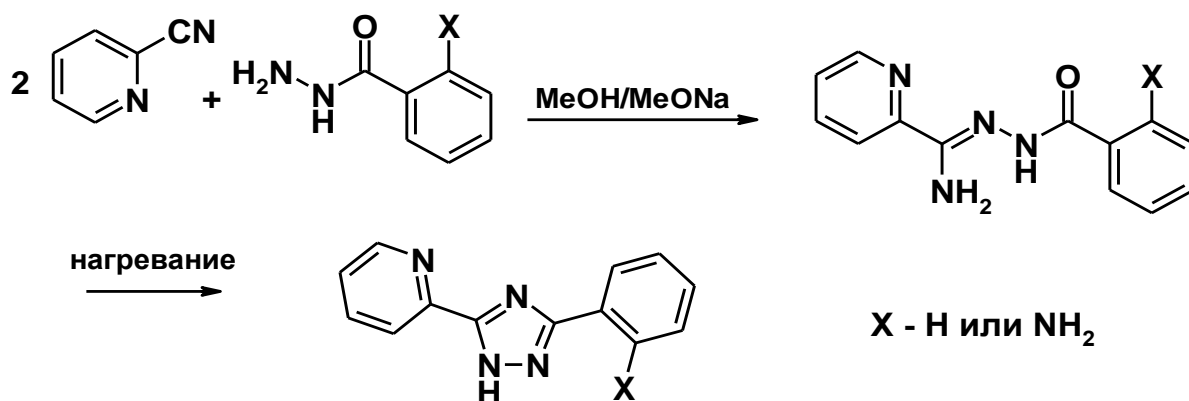
Разработка эффективных электролюминесцентных устройств в последнее время является одной из актуальных междисциплинарных задач, решаемых совместно физиками и химиками [117, 118, 129]. Среди проблем, которые ограничивали использование первых OLED, было создание «чистого» цвета, который недостижим для классических органических люминофоров, вследствие широкой полосы излучения. Для решения таких задач было предложено использовать координационные соединения лантанидов, в первую очередь, тербия и европия, которые благодаря экранированию f-подуровня проявляют узкополосную ($\Delta\lambda \approx 5-10$ нм) фотолюминесценцию [269]. Молекулярный дизайн эффективных электролюминофоров, подразумевает не только использование традиционных подходов, обеспечивающих эффективную фотолюминесценцию (эффективный перенос энергии с лиганда на ион лантанида, вытеснение ОН-осцилляторов из внутренней координационной сферы), но и поиск новых условий, способствующих увеличению люминесценции [270-272]. Немаловажным фактором при синтезе эмиттеров для OLED-устройств является обеспечение высокой электро- и термоустойчивости координационных соединений, а также электронной и/или дырочной проводимости. Именно низкие проводящие свойства большинства известных люминесцирующих комплексов лантанидов приводят к низкой (не выше 10 %) эффективности электролюминесценции. Традиционно такая задача решается путем введения дополнительных слоев в электролюминесцентную ячейку, которые улучшают данные характеристики. Однако усложнение структуры OLED-устройства усложняет и его производство [117, 118]. Для улучшения электрон-транспортных свойств комплексов в последнее время используют функционализацию лигандов за счет введения оксадиазольных заместителей. В созданных на основе таких комплексов электролюминесцентных устройствах координационные соединения выполняют функцию как эмиттера, так и электрон-транспортного слоя [182, 183].

Как уже указывалось в литературном обзоре, альтернативой оксадиазольным производным могут служить лиганды, построенные на основе пиридилтриазолов, также демонстрирующие хорошие транспортные свойства [9]. Кроме этого, такие

гетероциклы могут быть использованы непосредственно как хелатирующие лиганды, выступая аналогом 1,10-фенантролина, традиционно используемого для получения гетеролигандных комплексов лантанидов [271]. Основной целью данного этапа исследования был поиск оптимальных путей синтеза целевых координационных соединений, а также выявление факторов, определяющих фотолуминесцентные свойства.

4.1 Синтез, строение и свойства функционализированных пиридилтриазолов

В качестве исследуемых лигандов были выбраны соединения **L13**, **L20-L22**. Синтез пиридилтриазолов **L21-L22** осуществлялся в две стадии по схеме гидразид - амидразон - триазол [273].



Взаимодействие гидразидов бензойной и антралиловой кислот с 2-цианопиридином протекает гладко и с высоким выходом при кипячении реагентов в метаноле. Циклизация промежуточных амидразонов в соответствующие триазолы, проводилась путем нагревания выше температуры плавления. Полученный плавл представляет собой практически чистый пиридилтриазол. Для фотофизических исследований соответствующие соединения были перекристаллизованы из этанола.

Соединения идентифицированы и охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-, УФ- и ¹H-ЯМР-спектроскопии. Строение **L21** в кристалле установлено прямым рентгеноструктурным анализом [274]. 3-(Пиридин-2-ил)-1H-1,2,4-триазол кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой C2/c. Строение молекулы представлено на рисунке 4.1. Молекула соединения **L21**

имеет практически плоское строение. Углы между триазольным и бензольным, а также триазольным и пиридилным кольцами составляют $4,45^\circ$ и $14,66^\circ$ соответственно. Длины связей в молекуле триазола близки к стандартным значениям. Хорошо известно, что производные 1,2,4-триазола могут существовать в виде трех NH-таутомерных форм [17]. В данном случае **L21** кристаллизуется в виде 1H-изомера. Водородные связи между группой NH триазольного кольца и атомом азота пиридила ($d \text{ N3-H...N1} = 2,105 \text{ \AA}$) приводят к образованию димеров.

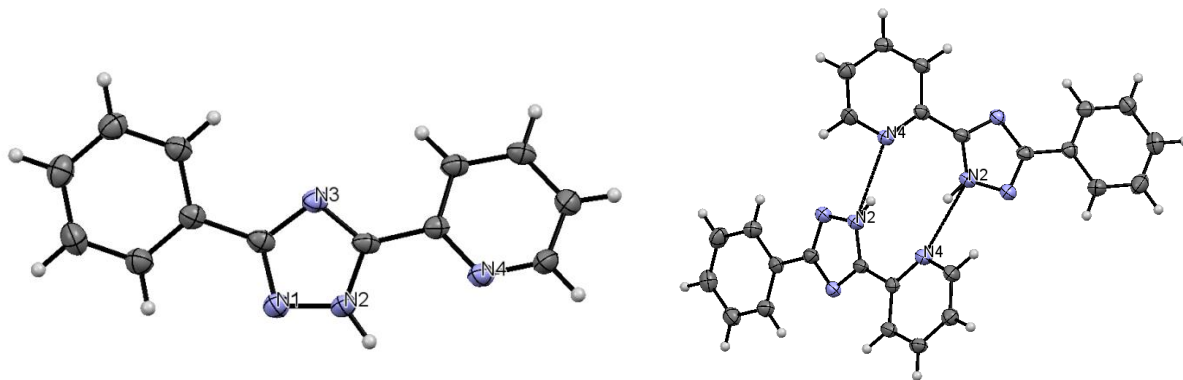


Рисунок 4.1. Строение 3-(пиридин-2-ил)-1H-1,2,4-триазола.

В твердом состоянии **L20-L22** проявляют слабую фотолюминесценцию в видимой области. По сравнению с максимумом люминесценции **L20** ($\lambda = 386 \text{ нм}$), аналогичные показатели для **L21** и **L22** смещены в красную область: 403 (**L21**) и 421 (**L22**) нм соответственно. Общий квантовый выход люминесценции твердых образцов не превышает 5 %. Для растворов указанных соединений в ДМСО также наблюдается bathochromic shift при переходе **L20 - L21 - L22**, причем квантовый выход для раствора **L22** достигает 29 %.

4.2 Синтез и строение аддуктов трисдикетонатов лантанидов с пиридилтриазолами

Взаимодействие триазолов **L13** и **L20-L22** с гидратами трисдикетонатов лантанидов в спиртовых растворах приводит к получению аддуктов общего состава $\text{Ln}(\text{diket})_3 \cdot n\text{MeOH}$ (Hdiket – ацетилацетон или дибензоилметан). Полученные комплексы представляют собой кристаллические вещества, хорошо растворимые в горячих метаноле и этаноле и плохо растворимые в воде [274-277].

Состав полученных координационных соединений установлен методом элементного и термогравиметрического анализа и практически не изменяется при варьировании центрального атома. Сольватный состав и термическое поведение координационных соединений установлены при анализе кривых ТГ и ДТА (таблица 4.1). Удаление сольватных молекул метанола при нагревании дибензоилметанатных комплексов **K25-K45** происходит в интервале температур 50-85 °С и только в ряде случаев сопровождается небольшим эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 80-85 °С. Низкая температура десольватации свидетельствует о внешнесферном положении молекул метанола. Десольватированные комплексы устойчивы до температуры 260-390 °С, о чем свидетельствует образование характерного плато на кривой ТГ. Для соединений **K25**, **K26** и **K28** в области температурной стабильности наблюдается эндоэффект с минимумом на кривой ДТА при 220-230 °С, не сопровождающийся изменением массы, который соответствует плавлению образца. Дальнейшее увеличение температуры приводит к термоокислительной деструкции органического лиганда, переходящей в выгорание органической части молекулы.

Некоторые ацетилацетонатные комплексы по данным термогравиметрического анализа также содержат одну-две молекулы метанола. Удаление последних происходит в интервале температур 45-70 °С и не сопровождается заметными термическими эффектами на кривой ДТА. Интервал термической устойчивости соединений **K45-K56** (190-275 °С) находится немного ниже аналогичного интервала для дибензоилметанатных аддуктов. Нагревание выше указанных температур приводит к разложению комплексов и термоокислению органической части. В отличие от **K25-K45** для ацетилацетонатных комплексов наблюдается также частичная возгонка, о чем свидетельствует меньшее, по сравнению с расчетным, количество твердого остатка после термического анализа.

В ИК-спектрах комплексов **K46-K56** наблюдается серия полос при 1604-1598 см^{-1} , отвечающая колебаниям карбонильной группы ацетилацетонат-аниона. Аналогичные полосы в спектрах соединениях **K25-K45** наблюдаются в интервале 1592-1596 см^{-1} .

Таблица 4.1.

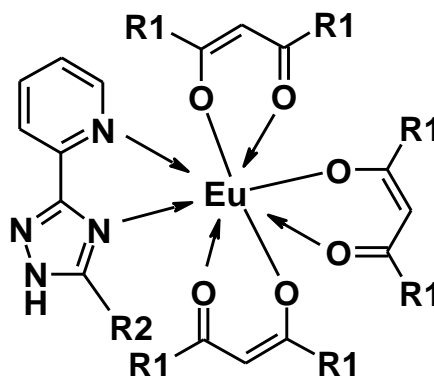
Результаты термогравиметрических исследований аддуктов трисдикетонатов лантанидов с пиридилтриазолами.

| Соединение | Температурный интервал °С | Процесс | Соединение | Температурный интервал °С | Процесс |
|-------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|------------------------------------|
| Eu(Dbм)₃L13 | 390-710 | Окислительная деструкция | Sm(Dbм)₃L13 | 260-660 | Окислительная деструкция |
| Eu(Dbм)₃L20 | 265-680 | Окислительная деструкция | Sm(Dbм)₃L20 | 270-730 | Окислительная деструкция |
| Eu(Dbм)₃L21 | 310-685 | Окислительная деструкция | Sm(Dbм)₃L21 | 320-750 | Окислительная деструкция |
| Eu(Dbм)₃L22·2MeOH | 50-80 300-700 | - 2MeOH Окислительная деструкция | Sm(Dbм)₃L22·MeOH | 55-80 290-740 | - MeOH Окислительная деструкция |
| Nd(Dbм)₃L13 | 390-815 | Окислительная деструкция | Yb(Dbм)₃L13 | 380-730 | Окислительная деструкция |
| Nd(Dbм)₃L20 | 275-690 | Окислительная деструкция | Yb(Dbм)₃L20 | 270-750 | Окислительная деструкция |
| Nd(Dbм)₃L21 | 325-730 | Окислительная деструкция | Yb(Dbм)₃L21 | 315-670 | Окислительная деструкция |
| Nd(Dbм)₃L22·MeOH | 50-70 310-710 | - 2MeOH Окислительная деструкция | Yb(Dbм)₃L22 | 310-740 | Окислительная деструкция |

Таблица 4.1. (продолжение)

| Соединение | Температурный интервал °С | Процесс | Соединение | Температурный интервал °С | Процесс |
|--|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|
| Er(Dbм)₃L13 | 360-750 | Окислительная деструкция | Nd(асас)₃L13 | 270-640 | Окислительная деструкция |
| Er(Dbм)₃L20 CH₃OH | 50-80 270-710 | -MeOH Окислительная деструкция | Eu(асас)₃L20·2MeOH | 45-65 190-590 | - 2MeOH Окислительная деструкция |
| Er(Dbм)₃L21·CH₃OH | 45-60 320-780 | -MeOH Окислительная деструкция | Eu(асас)₃L21·MeOH | 50-70 210-590 | - MeOH Окислительная деструкция |
| Er(Dbм)₃L22 | 300-680 | Окислительная деструкция | Sm(асас)₃L21·MeOH | 50-60 215-610 | - MeOH Окислительная деструкция |
| La(асас)₃L13 | 275-670 | Окислительная деструкция | Nd(асас)₃L21 | 210-630 | Окислительная деструкция |
| Eu(асас)₃L13· | 260-610 | Окислительная деструкция | Yb(асас)₃L21 | 225-610 | Окислительная деструкция |
| Sm(асас)₃L13 | 260-630 | Окислительная деструкция | Tb(асас)₃L21 | 205-590 | Окислительная деструкция |
| Yb(асас)₃L13 | 270-610 | Окислительная деструкция | Eu(асас)₃L22 MeOH | 50-70 | - MeOH Окислительная деструкция |
| Tb(асас)₃L13 | 270-640 | Окислительная деструкция | | | |

Очевидно, что коротковолновое смещение полосы колебаний связи C=O по сравнению со свободными дикетонами, указывает на бидентатно-циклическую координацию β -дикетонов в депротонированной енольной форме. Полосы валентных колебаний триазольного кольца (1518-1534 cm^{-1}) смещены в коротковолновую область по сравнению со свободными триазолами, что указывает на их координацию через атом азота в четвертом положении.



Строение дибензоилметанатных (для Eu(III) и Sm(III)) и ацетилацетонатных (для Eu(III) и Tb(III)) аддуктов с **L13** было установлено по данным рентгеноструктурного анализа. По результатам исследования установлено, что комплексы **Eu(Dbм)₃L13** и **Sm(Dbм)₃L13** изоструктурны [274-276]. Комплексы имеют молекулярное островное строение. Строение молекулы соединения **K25** представлено на рисунке 4.2. Координационная сфера катионов европия(III) и самария(III) образована атомами азота пиридинского кольца и триазольного фрагмента, а также шестью атомами кислорода бидентатно координированного дибензоилметанат-аниона. Координационный полиэдр имеет геометрию квадратной антипризмы. Базальные плоскости практически параллельны, угол между ними составляет $1,22^\circ$ и $1,12^\circ$ для **Eu(Dbм)₃L13** и **Sm(Dbм)₃L13**. Длины связей Eu-O варьируют от 2,296 до 2,376 Å, в то время как аналогичные связи для самария лежат в диапазоне 2,311-2,403 Å. Различия наблюдаются также для длин связей Ln-N, причем в данном случае для комплекса европия данные связи короче (2,604 и 2,705 Å), чем для комплекса самария (2,627 и 2,727 Å). Обращает на себя внимание значительное искажение хелатных циклов, образованных дибензоилметанат-анионами, вследствие стерических затруднений. Количественно такое искажение определяется значением

угла между плоскостями OLnO и OCCCCO хелатного цикла, которое варьирует от 13,81–27,84° для комплекса самария и 13,90–26,34° для комплекса европия. Делокализация электронной плотности по хелатному циклу дибензоилметанат-аниона приводит к выравниванию длин связей в карбонильных группах. Остальные длины связей в пределах органических лигандов близки к табличным значениям. Лиганд **L13** координирован в циклической молекулярной форме. Длины связей и валентные углы близки к описанным ранее в комплексах с катионом серебра(I) [233] и цинка [235]. Для кристаллической решетки соединений характерно отсутствие водородных связей; упаковка осуществляется исключительно за счет сил Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия.

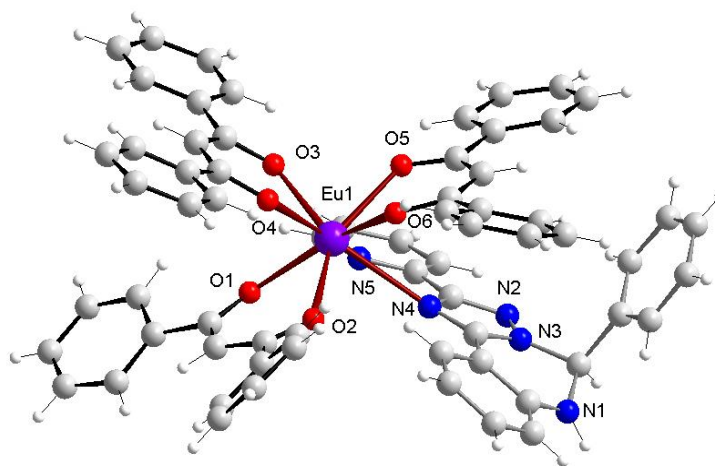


Рисунок 4.2. Структура молекулы и нумерация атомов для комплекса **K25**.

Таблица 4.2.

Значения основных длин связей для комплексов **K25** и **K26**.

| K25 | | K26 | |
|------------|-----------|------------|-----------|
| Связь | d, Å | Связь | d, Å |
| Eu1-O4 | 2,296 (5) | Sm1-O1 | 2,311 (4) |
| Eu1-O2 | 2,326 (4) | Sm1-O3 | 2,347 (4) |
| Eu1-O3 | 2,342 (4) | Sm1-O2 | 2,351 (4) |
| Eu1-O6 | 2,342 (5) | Sm1-O5 | 2,367 (4) |
| Eu1-O5 | 2,373 (4) | Sm1-O6 | 2,396 (4) |
| Eu1-O1 | 2,376 (4) | Sm1-O4 | 2,403 (4) |
| Eu1-N5 | 2,604 (5) | Sm1-N1 | 2,627 (4) |
| Eu1-N4 | 2,705 (5) | Sm1-N5 | 2,727 (5) |

Монокристаллы серии комплексов $\text{Ln}(\text{асас})_3\text{L13}$ были выращены для всех исследуемых комплексов. Молекулярное строение координационных соединений **K46** и **K48** было установлено прямым рентгеноструктурным анализом [277]. Качество кристаллов остальных комплексов оказались недостаточным для точной расшифровки структуры, но параметры ячейки совпадают с аналогичными значениями соединений **K46** и **K48**, указывая на их изоструктурность. Строение комплекса тербия представлено на рисунке 4.3.

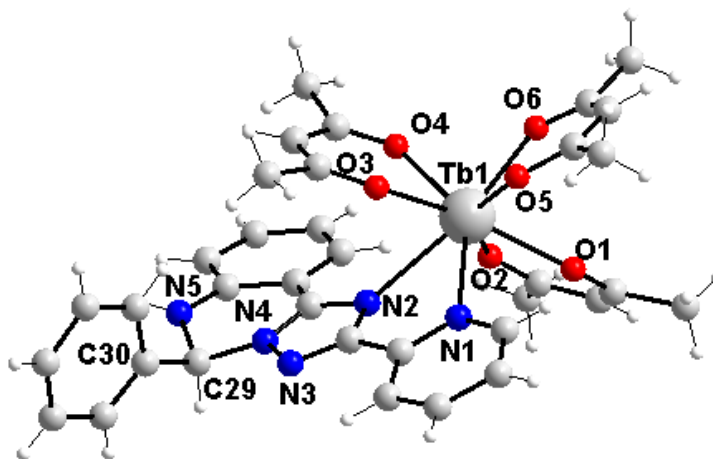


Рисунок 4.3. Строение молекулы и нумерация атомов комплекса **K46**.

Таблица 4.3.

Значения основных длин связей для комплексов **K46** и **K48**.

| K46 | | K48 | |
|------------|------------|------------|-----------|
| Связь | d, Å | Связь | d, Å |
| Tb1-O2 | 2,312 (10) | Sm1-O6 | 2,349 (6) |
| Tb1-O6 | 2,316 (10) | Sm1-O4 | 2,348 (7) |
| Tb1-O4 | 2,316 (10) | Sm1-O2 | 2,347 (7) |
| Tb1-O5 | 2,324 (10) | Sm1-O5 | 2,356 (6) |
| Tb1-O3 | 2,358 (9) | Sm1-O1 | 2,393 (7) |
| Tb1-O1 | 2,358 (10) | Sm1-O3 | 2,411 (6) |
| Tb1-N1 | 2,604 (10) | Sm1-N1 | 2,667 (7) |
| Tb1-N2 | 2,668 (10) | Sm1-N2 | 2,708 (6) |

Координационная сфера центрального атома образована шестью атомами кислорода координированных асас-анионов и двумя атомами азота молекулы триазола. Координационный полиэдр имеет геометрию искаженной квадратной анти-

призмы. Основания антипризмы, образованные атомами O1O2N1N2 (среднеквадратичное отклонение 0,020 Å) и O3O4O5O6 (среднеквадратичное отклонение 0,039 Å), практически параллельны и повернуты друг относительно друга на угол 40,6°. Длины связей Tb-O заметно ассиметричны и варьируют в пределах 2,311-2,358, а Sm-O 2,347-2,411 Å, что согласуется с большим ионным радиусом иона самария. В целом длины связей Ln-O имеют значение, типичное для трисацетилацетонатных комплексов лантанидов. Длины связей Ln-N находятся в пределах 2,604-2,68 Å для комплекса тербия и 2,667-2,708 Å для комплекса самария. Хелатные циклы имеют непланарное строение в результате стерических напряжений, однако искажение заметно меньше, чем для ранее описанных дибензоилметанатных комплексов.

Молекула триазола координирована в циклической форме. Обращает на себя внимание необычная конформация лиганда, не наблюдавшаяся ранее для комплексов с данным типом лигандов, проявляющаяся в расположении фенильного кольца (Рисунок 4.4).

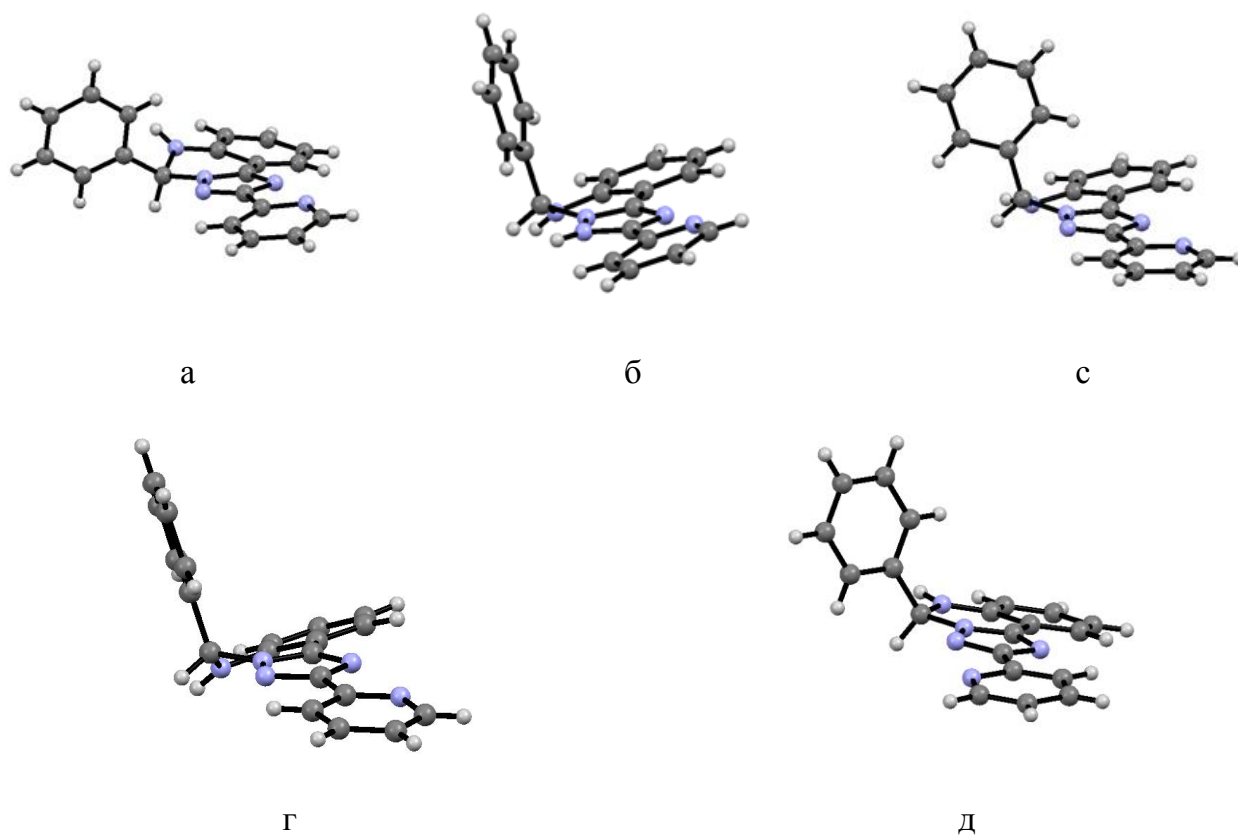


Рисунок 4.4. Конформации *L13* в комплексах: а) *K46*, б) *K16*, в) *K18*, г) *K25* и д) в некоординированной форме.

Данное искажение может быть охарактеризовано значением углов между плоскостью бензольного кольца и плоскостью, образованной атомом водорода H29A, асимметричным атомом углерода C29 и атомом углерода бензольного кольца C30 ($5,6^\circ$) а также между бензольным кольцом и плоскостью N4C29N5 ($89,3^\circ$). Для свободного триазола, а также же родственных дибензоилметанатных комплексов аналогичные значения составляют $25,4^\circ$ и $76,5^\circ$, а также $57,5^\circ$ и $64,8^\circ$ соответственно. Наблюдаемые изменения конформации приводят к реализации водородной связи между вторичным атомом азота N5 и атомом кислорода соседней молекулы O5 ($d(N5-H5...O2) = 2,948 \text{ \AA}$). Такое взаимодействие приводит к образованию псевдомакроциклических структур из шести молекул комплекса. Упаковка в кристалле таких макроциклов приводит к образованию пористой структуры (Рисунок 4.4а) с объёмом пор, рассчитанных для молекулы-зонда радиусом $1,4 \text{ \AA}$ - $34,3 \%$ объёма ячейки. Поры в соединениях **K46** и **K48** пустые, что создает перспективы использования таких комплексов в качестве «супрамолекулярного контейнера» по отношению к молекулам растворителя [278].

Для подтверждения этой гипотезы были исследованы сорбционные свойства комплексов **Sm(acac)₃L13** и **Eu(acac)₃L13** по отношению к метанолу. Изотермы адсорбции указанных соединений имеют вид, характерный для микропористых образцов, и представлены на рисунке 4.5. По классификации IUPAC представленные кривые могут быть отнесены к типу, промежуточному между I и III [279]. Обращает на себя внимание наличие гистерезиса на кривых адсорбции-десорбции, что указывает на высокую энергию взаимодействия между метанолом и сорбентом. Постепенное увеличение количества адсорбированных молекул спирта при увеличении давления до величины $P/P_s \approx 0,2$ может быть связано с заполнением микропор и, вероятно, при этом происходит образование водородных связей с донорными атомами лигандов. Объем, занятый молекулами метанола при $P/P_s \approx 0,2$, составляет $0,019$ и $0,028 \text{ см}^3/\text{г}$ для комплексов самария и европия соответственно. При дальнейшем увеличении давления (при $P/P_s \approx 0,6$) происходит резкое увеличение количества адсорбированных молекул метанола (очевидно вследствие полимолекулярной адсорбции) вплоть до достижения максимальной сорбционной емкости $0,115$ и $0,12 \text{ см}^3/\text{г}$ для **Sm(acac)₃L13** и **Eu(acac)₃L13** соответственно. Десорбция образцов

не приводит к полному удалению молекул метанола из пор. Остаточное значение составляет 0,041 и 0,054 см³/г.

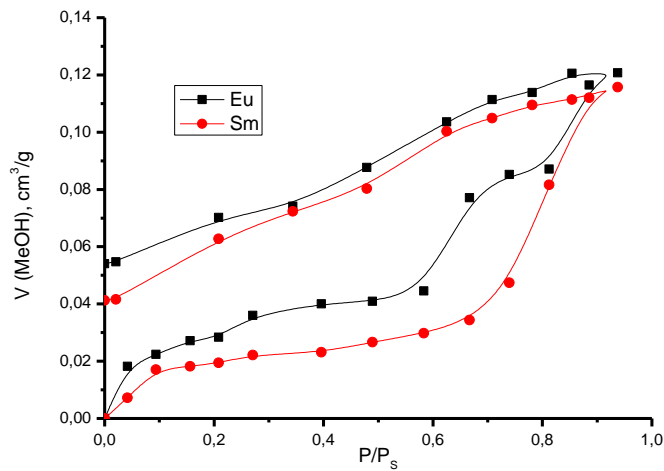
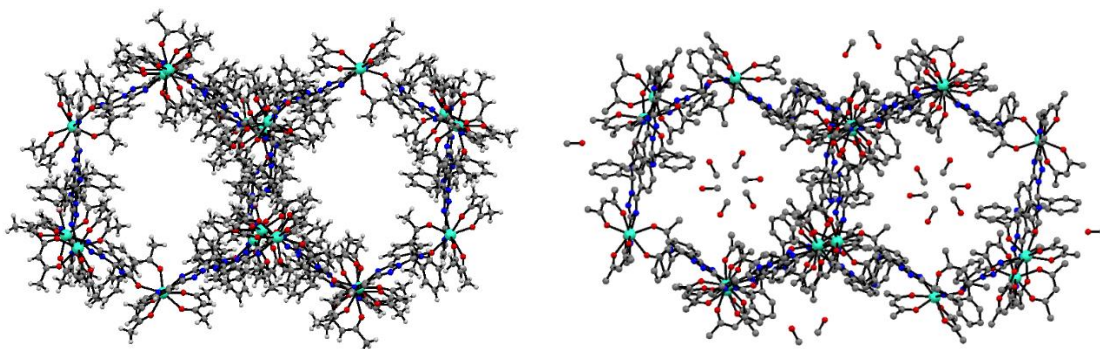


Рисунок 4.5. Изотермы адсорбции-десорбции метанола для поликристаллических образцов $Sm(acac)_3L13$ и $Eu(acac)_3L13$.

Возможность заполнения пор молекулами спирта была продемонстрирована для комплекса тербия путем рентгеноструктурного анализа кристаллов **K46**, выдержанных в парах метанола. К сожалению низкое качество таких кристаллов не позволило провести однозначное уточнение параметров молекулярной структуры, однако четко зафиксировано наличие молекул метанола в порах (Рисунок 4.6 б.).



а)

б)

Рисунок 4.6. Фрагмент кристаллической решетки комплекса **K46** вдоль оси c : а) образец, высушенный на воздухе, б) образец, выдержанный под маточным раствором.

Параметры кристаллической решетки сольватированного образца близки к аналогичным параметрам десольватированных образцов, что указывает на сохранение структуры пор вне зависимости от нахождения в них молекул растворителя. При хранении на воздухе сольватированные образцы теряют молекулы метанола.

4.3 Фотофизические свойства аддуктов трисдикетонатов лантанидов с пиридилтриазолами

Трисдикетонаты лантанидов являются одним из наиболее востребованных люминофоров на основе 4f-металлов. Интенсивное поглощение органическими лигандами в УФ-области способствует переносу энергии на излучающий уровень лантанида и, в конечном итоге, испусканию характеристического излучения иона. Фактором, который снижает эффективность фотолюминесценции, является координация молекул воды или спирта центральным атомом. Это связано с высокими значениями координационного числа, которое не может быть реализовано только за счет бидентатных дикетонат-анионов. Для замещения ОН-осцилляторов используется несколько приемов, самым распространённым среди которых является гетеролигандное комплексообразование с хелатирующими азотсодержащими основаниями Льюиса: 1,10-фенантролин, 2,2-дипиридил, 2-(пиридин-2-ил)-бензимидазол. Использование таких лигандов позволяет не только вытеснить низкомолекулярные молекулы из координационной сферы, но и способствуют более эффективному переносу энергии на излучающий уровень металла [270, 271].

Как было показано в предыдущем разделе, пиридинтриазолы являются структурными аналогами указанных оснований Льюиса, что позволяет ожидать усиления эффективности фотолюминесценции комплексов лантанидов на их основе. Из литературных данных известно, что существует корреляция между интенсивностью излучения образцов в твердом состоянии и в тонких пленках [280]. Поскольку исследованные координационные соединения рассматривались как кандидаты в эмиттеры для электролюминесцентных устройств, определение их фотофизических характеристик проводили для твердых образцов [274-277, 281].

Электронные спектры соединений **K25-K45** в интервале 260-400 нм содержат широкую полосу с двумя максимумами поглощения при 274-297 и 351-365 нм,

отвечающими $\pi \rightarrow \pi^*$ электронным переходам в дибензоилметанат-анионах и пиридилтриазолах соответственно. Максимум полосы электронных переходов асационных соединений **K45-K56** находится в диапазоне 318-324 нм. По сравнению со свободными лигандами максимум излучения пиридилтриазолов претерпевает небольшой батохромный сдвиг. В спектрах возбуждения рассматриваемых соединений регистрируется максимум при 355-386 нм. Полученные данные свидетельствуют о возможности возбуждения люминесценции путем поглощения интенсивной линии ртути (365 или 330 нм) с дальнейшим переносом энергии от лиганда к иону лантанида.

Координационные соединения неодима, иттербия и эрбия при облучении УФ-излучением ожидаемо проявляют люминесценцию в ближней ИК-области [281]. В спектрах люминесценции координационных соединений неодима четко регистрируются три полосы при 890-893, 1062-1064 и 1340-1343 нм, отвечающие переходам ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ соответственно (Рисунок 4.7.). Следует отметить расщепление полос на несколько составляющих, что указывает на низкую симметрию ближайшего окружения центрального атома. Интенсивность люминесценции комплекса **K28** максимальна для данной серии, в то время как наименьшая интенсивность излучения зарегистрирована для **Nd(Dbm)₃L20**.

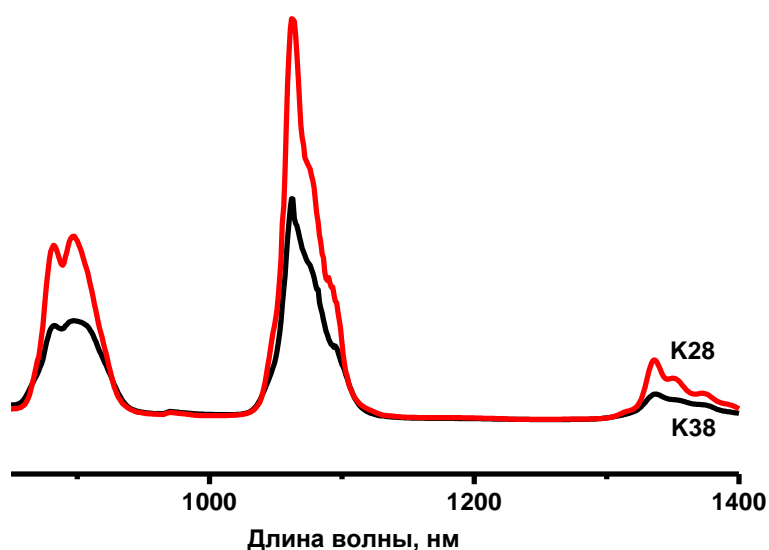


Рисунок 4.7. Спектры люминесценции твердых образцов комплексов **K28** и **K38**.

В спектрах люминесценции комплексов иттербия(III) наблюдается два-три максимума (Рисунок 4.8.). Поскольку для комплексов иттербия возможен только

один переход ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$, появление нескольких максимумов был интерпретирован как результат расщепления терма вследствие низкой молекулярной симметрии комплекса. Интенсивность люминесценции комплексов иттербия увеличивается в ряду $K32 > K42 \approx K37 > K27$.

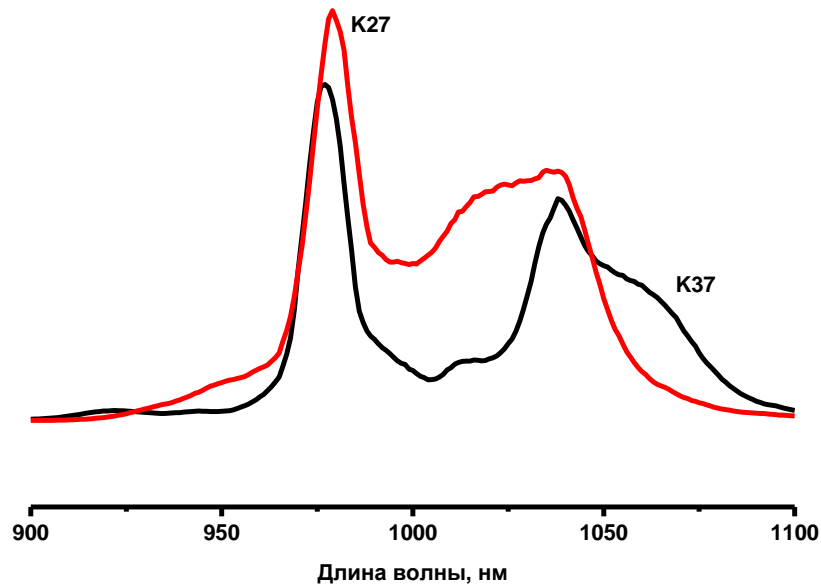


Рисунок 4.8. Спектры люминесценции твердых образцов комплексов *K27* и *K37*.

Интенсивность люминесценции комплексов Er(III) в отличие от предыдущих случаев достигает максимального значения для комплекса **Er(Dbм)₃L13**. В спектрах люминесценции соединений эрбия наблюдается одна полоса как результат перехода ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Введение лигандов пиридилтриазолов во внутреннюю координационную сферу приводит к значительному увеличению интенсивности люминесценции по сравнению с исходным **Er(Dbм)₃·2H₂O**.

Для количественной оценки интенсивности фотолюминесценции комплексов эрбия, иттербия и неодима проводили сравнение интегральных интенсивностей излучения рассматриваемых комплексов в сравнении со спектром соответствующего **Ln(Dbм)₃·Phen**, записанного в тех же условиях. Значения абсолютных и относительных интенсивностей представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4.

Сравнительная характеристика спектров люминесценции трисдибензоилметанатных комплексов $\text{Ln}(\text{Dbm})_3\text{L}$.

| $\text{Ln}(\text{Dbm})_3\text{L}$ | L20 | | L21 | | L22 | | L13 | |
|-----------------------------------|--------------|---------------------|-------------|---------------------|-------------|---------------------|-------------|---------------------|
| | Отн. интен.* | Интен. СЧП, квант/с | Отн. интен. | Интен. СЧП, квант/с | Отн. интен. | Интен. СЧП, квант/с | Отн. интен. | Интен. СЧП, квант/с |
| Eu | 1,15 | 16560 | 1,5 | 21900 | 0,3 | 3940 | 11 | 159300 |
| Sm | 0,25 | 3340 | 0,35 | 4700 | 0,4 | 5300 | 1,1 | 15700 |
| Yb | 1,2 | 417 | 2,4 | 789 | 2,0 | 682 | 3,5 | 1199 |
| Nd | 0,6 | 34 | 2,1 | 122 | 1,8 | 92 | 3,3 | 190 |
| Er | 1,1 | 11 | 3,0 | 29 | 1,8 | 18 | 2,1 | 20 |

* $I(\text{Ln}(\text{Dbm})_3\text{L}) / I(\text{Ln}(\text{Dbm})_3\text{Phen})$

При сопоставлении приведенных в таблице значений интенсивности люминесценции исследуемых комплексов видно, что в соединениях с одинаковыми лигандами интенсивность люминесценции ионов Yb(III) существенно выше, чем ионов Nd(III) и Er(III), характеризующихся наличием нескольких подуровней основного уровня, на которых возможны безызлучательные потери энергии. В отличие от них в ионе Yb(III) один излучающий $^2F_{5/2}$ и один основной $^2F_{7/2}$ уровень [282].

Следует отметить, что координация пиридилтриазолов трисдикетонатами эрбия, иттербия и неодима является более эффективным приемом для усиления ионной фотолюминесценции по сравнению с традиционным дополнительным лигандом – 1,10-фенантролином. Исследование гетеролигандных комплексов самария показало, что влияние присоединения пиридилтриазолов на интенсивность люминесценции слабее по сравнению с 1,10-фенантролином и только для **L13** интенсивность люминесценции соответствующего комплекса превысила показатели **Sm(Dbm)₃Phen**. Несмотря на низкую относительную интенсивность излучения комплексов самария с пиридилтриазиолами, абсолютное значение квантового выхода для **Sm(Dbm)₃L13** составляет 6,1 %, что является максимальным, описанным в литературе [283].

На рисунке 4.9 представлены спектры комплексов **K26** и **K36**. Обращает на себя внимание расщепление полос в спектрах люминесценции на несколько составляющих. Наибольшей интенсивностью характеризуется полоса, соответствующая СЧП – $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$, $\lambda_{\text{макс.}} = 645$ нм. Значительно меньше интенсивность полос в области 565 и 605 нм, отвечающих переходам $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ и $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$. Как и для предыдущих комплексов наблюдается штарковское расщепление полос. В синей области спектра комплекса **Sm(acac)₃L13** регистрируется полоса молекулярной фосфоресценции пиридилтриазиола с максимумом 428 нм, что указывает на неэффективный перенос энергии возбуждения.

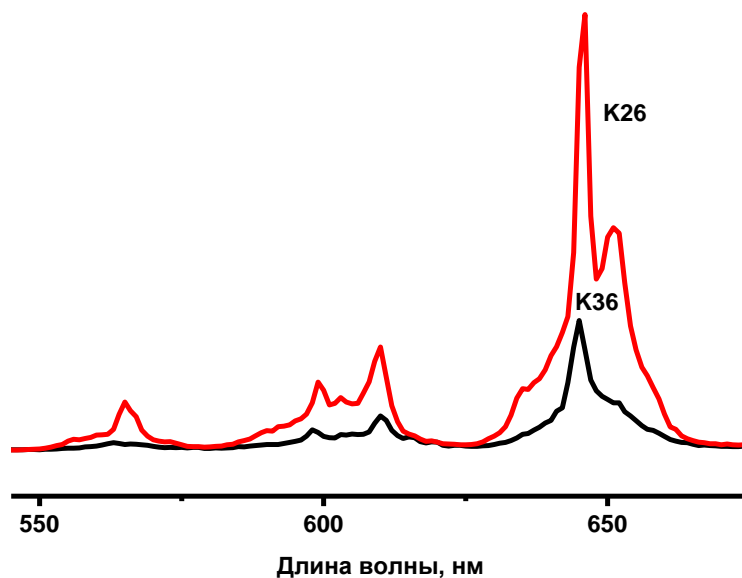


Рисунок 4.9. Спектры люминесценции твердых образцов комплексов **K26** и **K36**.

Переход от дибензоилметанатных комплексов к ацетилацетонатным ожидаемо приводит к уменьшению интенсивности фотолюминесценции, вследствие уменьшения поглощательной способности дикетона [284]. Установленная ранее закономерность увеличения квантового выхода при переходе от **L21** к **L13** сохраняется и для данных соединений. Сравнительная характеристика значений квантового выхода представлена в таблице 4.5.

Таблица 4.5.

Квантовый выход и время жизни некоторых комплексов **Ln(diket)₃L**.

| Ln(diket)₃L | Acac | | | | Dbm | | | |
|-------------------------------|---------------|----------------|------------|--------------|------------|--------------|------------|--------------|
| | L21 | | L13 | | L21 | | L13 | |
| | φ, % * | τ мкс** | φ % | τ мкс | φ % | τ мкс | φ % | τ мкс |
| Sm | 1,1 | 41,4 | 5,1 | 56,1 | 1,8 | 51,9 | 6,4 | 59,4 |
| Tb | 19 | 833 | 57 | 1058 | - | - | - | - |
| Yb | 0,34 | 6,31 | 0,56 | 7,11 | 0,77 | 7,24 | 0,95 | 8,15 |
| Nd | 0,12 | 0,54 | 0,16 | 0,96 | 0,3 | 0,84 | 0,45 | 1,05 |

*Абсолютный квантовый выход.

** Время жизни.

Таблица 4.6.

Параметры спектров люминесценции комплексов европия.

| Соединение | Квантовый выход, % | Время жизни, мкс | τ_{TR} мкс | Q, % | η , % | $\Omega_2 \cdot 10^{20}$ | $\Omega_4 \cdot 10^{20}$ |
|--------------------------------|--------------------|------------------|-----------------|------|------------|--------------------------|--------------------------|
| Eu(acac)₃L20 | 3,1 | 504 | 1049 | 48,1 | 6,5 | 25,3 | 1,3 |
| Eu(acac)₃L21 | 4,5 | 675 | 1115 | 60,6 | 7,5 | 24,2 | 1,4 |
| Eu(acac)₃L22 | 0,8 | 466 | 3018 | 15,5 | 5,2 | 7,9 | 0,4 |
| Eu(acac)₃L13 | 44 | 722 | 758 | 95,4 | 46,2 | 38,3 | 2,8 |
| Eu(Dbм)₃L20 | 4,3 | 636 | 1173 | 54,3 | 8 | 23,6 | 1,1 |
| Eu(Dbм)₃L21 | 6,9 | 744 | 1078 | 69,1 | 10 | 26,6 | 1,4 |
| Eu(Dbм)₃L22 | 1,3 | 453 | 2091 | 21,7 | 6 | 11,6 | 0,5 |
| Eu(Dbм)₃L13 | 54 | 1015 | 1027 | 99 | 54,6 | 30,2 | 1,7 |

Значение времени жизни, измеренное путем анализа кривых затухания интенсивности СЧП данного иона, имеет значение, типичное для дикетонатных комплексов. Сами кривые хорошо аппроксимируются моноэкспоненциальными зависимостями, что указывает на наличие только одного центра излучения в люминофоре [271].

Наибольшая интенсивность фотолюминесценции была зарегистрирована для комплексов европия. При возбуждении образцов соединений $\text{Eu}(\text{acac})_3\text{L}$ излучением с $\lambda = 330$ нм и образцов $\text{Eu}(\text{Dbm})_3\text{L}$ излучением с $\lambda = 365$ нм исследуемые комплексы проявляют интенсивную фотолюминесценцию. В спектрах твёрдых образцов наблюдаются полосы, отвечающие электронным переходам ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j = 0-4$) иона европия(III) (Рисунок 4.10.). Наиболее интенсивной является полоса сверхчувствительного перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ с максимумом 612-615 нм, на долю которой приходится более 80 % интегральной интенсивности.

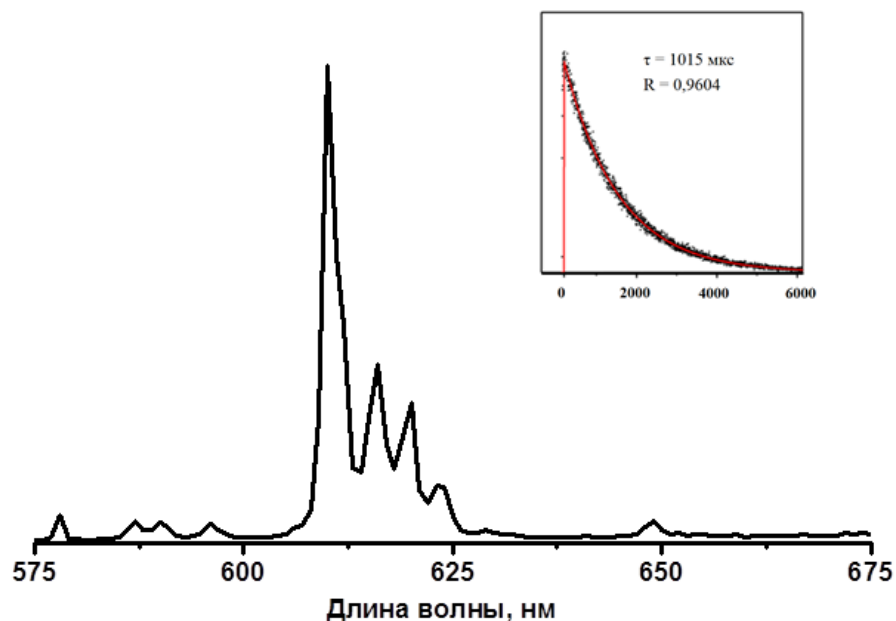


Рисунок 4.10. Спектр фотолюминесценции твердого образца комплекса **K25**.

Отличительной чертой полос люминесценции является значительное штарковское расщепление, причем число компонентов в ряде случаев достигает предельной величины $2J+1$. Наличие только одного сигнала, отвечающего переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, свидетельствует о наличии ионов европия с одинаковым окружением

[270]. Полоса молекулярной флуоресценции лигандов в спектрах отсутствует, что свидетельствует об эффективном переносе энергии возбуждения. Время жизни исследуемых комплексов (таблица 4.6) хорошо аппроксимируется моноэкспоненциальной кривой и лежит в интервале 466-1015 нм. Полученные значения типичны для дикетонатных комплексов и согласуются с отсутствием ОН-осцилляторов во внутренней координационной сфере [270, 271]. Наибольшее значение квантового выхода люминесценции было получено для соединений **K25** и **K47** с **L13** в качестве дополнительного лиганда (таблица 4.6.).

Как отмечалось выше, введение хелатирующих азотсодержащих оснований Льюиса (1,10-фенантролин и его аналоги) в трисдикетонатные комплексы лантанидов является эффективным способом увеличения интенсивности ионной люминесценции. Использование пиридилтриазолов в качестве дополнительных лигандов для сенсбилизации люминесценции европия дает в случае с **L20** и **L21** сопоставимые, а для **L13** превосходящие показатели фенантролиновых аддуктов. И только координация **L22** дает неудовлетворительные результаты. Очевидно, что объяснить эффективность фотолюминесценции исследуемых соединений только вытеснением молекул воды из внутренней сферы нельзя. Одной из причин, объясняющих эффективность гетеролигандного комплексообразования, является оптимизация эффективности переноса энергии возбуждения от лигандов к иону лантанида [285, 286]. Эффективность внутримолекулярного переноса энергии определяется, главным образом, величиной энергетического зазора между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем иона лантанида(III). Теоретически такие процессы переноса энергии описываются в рамках ферстеровского диполь-дипольного механизма, вследствие преимущественно ионного характера связи и экранирования 4f-орбиталей [287]. Согласно эмпирическому правилу Латва для осуществления эффективного переноса энергии для комплексов европия(III) разница между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем лантанида должна лежать в интервале от 2500 до 3500 см^{-1} [288]. Однако следует отметить, что в последнее время заметно увеличилось число комплексов европия, не подчиняющихся данному правилу. Энергия триплетных уровней пиридилтриазолов **L13** и **L20-L22**, измеренная по спектрам фосфоресценции гадолиниевых комплексов, лежит в диапазоне 24900-30400 см^{-1} (табл. 4.7) [289], что намного выше оптимального значения.

Для количественной оценки эффективности переноса энергии можно воспользоваться методикой, согласно которой общий квантовый выход люминесценции Q определяется выражением

$$Q = \eta_{\text{сенси}} Q_{\text{Еи}},$$

где $Q_{\text{Еи}}$ - собственный квантовый выход люминесценции катиона лантанида, $\eta_{\text{сенси}}$ - параметр, характеризующий эффективность переноса энергии возбуждения [290]. Собственный квантовый выход для иона европия может быть рассчитан по формуле:

$$Q_{\text{Еи}} = \frac{\tau}{\tau_R},$$

где τ - время жизни люминесценции, τ_R - время излучения.

Последний параметр оценивают, используя уравнение:

$$\frac{1}{\tau_R} = 14,65n^3 \frac{I(\sum F_J)}{I(F_1)}$$

где n – коэффициент преломления, $I(F_J)$ – интегральная интенсивность перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$.

Таблица 4.7.

Значения энергий триплетных уровней исследуемых триазолов и эффективные заряды на донорных атомах азота.

| Соединение | Энергия триплетного уровня, см ⁻¹ | Z _{эфф} (N _{Py}) | Z _{эфф} (N4) |
|------------|--|-------------------------------------|-----------------------|
| L20 | 26800 | -0,189 | -0,175 |
| L21 | 30000 | -0,189 | -0,174 |
| L22 | 30400 | -0,188 | -0,187 |
| L13 | 24900 | -0,134 | -0,235 |

Рассчитанные значения τ_R , $\eta_{\text{сенси}}$, $Q_{\text{Еи}}$ представлены в таблице 4.6. Как видно из приведенных данных, эффективность переноса энергии невелика и имеет максимальное значение для комплексов с **L13**, что согласуется с наименьшим значением энергии триплетного уровня. Полученные данные показывают, что общая эффективность фотолюминесценции зависит в основном не от эффективности пере-

носа энергии, а от собственного квантового выхода иона европия. Как известно данный параметр во многом определяется скоростью дезактивации возбужденного состояния, т.е. вероятностью f-f перехода. Наибольшие значения $Q_{Eи}$ получены для комплексов **K25** и **K47**. Для описания вероятности электронных переходов, как для спектров поглощения, так и для спектров люминесценции используется теория Джадда-Офельта [291]. Согласно последней для описания вынужденных дипольных переходов используются три феноменологических параметра Ω_λ , с помощью которых можно выразить вероятность спонтанного перехода с возбужденного уровня на основной. Известно, что данные параметры чувствительны к локальной симметрии ближайшего окружения иона лантанида, увеличиваясь с ее понижением [292]. Параметры Джадда были рассчитаны из спектров люминесценции по литературным методикам [293] и представлены в таблице 4.6. Как видно из таблицы параметр Ω_2 , характеризующий вероятность СЧП $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, имеет довольно высокие значения, и динамика его изменения коррелирует с $Q_{Eи}$, что указывает на роль низкой симметрии координационного полиэдра в увеличении вероятности электронного перехода между энергетическими уровнями 4f-оболочки иона европия. Очевидно, что низкая локальная симметрия определяется как структурными особенностями координационных соединений, так и электронным строением лигандов. Установленное методом РСтА варьирование в широких пределах длин связей иона европия с донорными атомами лигандов позволяет отнести симметрию координационного полиэдра к точечной группе C_1 . Косвенным подтверждением низкой симметрии служит также значительное штарковское расщепление, которое наблюдается в спектрах люминесценции всех комплексов и наиболее ярко проявляется для комплекса **K25**.

Одной из причин, определяющих асимметрию координационного полиэдра может служить разница эффективных зарядов донорных атомов лигандов. Ранее было показано, что при увеличении разницы эффективных зарядов на атомах кислорода дикетонат-анионов происходит увеличение квантового выхода люминесценции комплексов лантанидов [294]. Можно было ожидать, что различие природы заместителей в лигандах **L13** и **L20-L22** должно сказываться на эффективных зарядах атомов азота. Последние были рассчитаны полуэмпирическим методом РМЗ, параметризованным для расчета таких свойств. Полученные значения представле-

ны в таблице 4.7. Обращает на себя внимание, что максимальная разница $Z_{эфф}$ наблюдается для **L13**, в то время как для **L22** эта разница имеет минимальное значение, что согласуется с наименьшим квантовым выходом люминесценции для соответствующих комплексов.

Значение энергии триплетного уровня ацетилацетонат-аниона (25300 см^{-1}), позволяет включить катион тербия в число лантанидов, для которых может осуществляться внутримолекулярный перенос энергии от лигандов к излучающему уровню центрального атома. При возбуждении излучением с длиной волны 365 нм комплексы **K46** и **K52** проявляют интенсивную фотолюминесценцию характерную для данного иона (таблица 4.5). В спектрах излучения регистрируется серия полос отвечающих $^5D_4 - ^7F_J$ ($J = 3, 4, 5, 6$) переходам (Рисунок 4.11.).

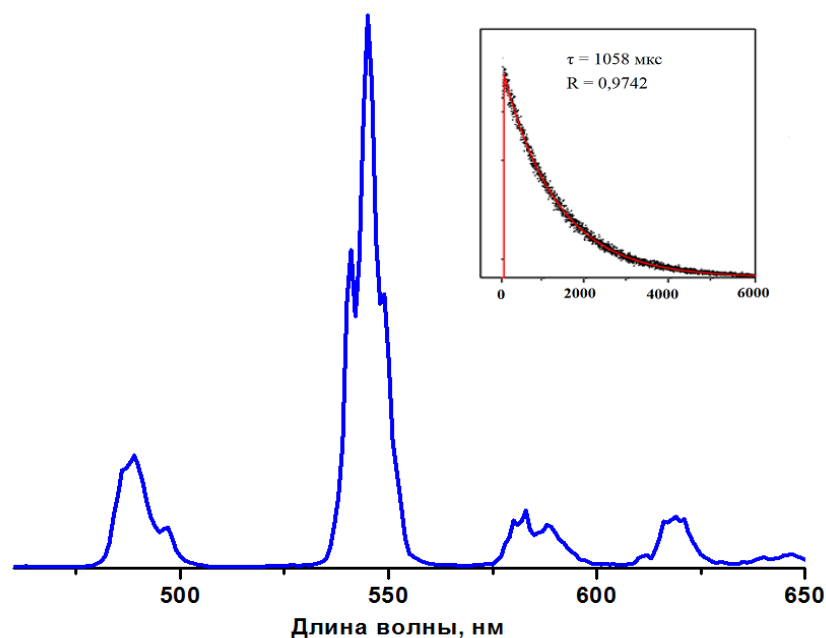


Рисунок 4.11. Спектры люминесценции твердого образца комплекса **K46**.

Наиболее интенсивной является полоса отвечающая переходу $^5D_4 - ^7F_5$ с максимумом при 545 нм. Следует отметить, что и для комплексов тербия наблюдается штарковское расщепление полос на несколько компонентов. Значения квантовых выходов, измеренное абсолютным методом для комплексов **K46** и **K52** имеют значение 57% и 19 % соответственно. Следует отметить, что присоединение 5-фенил-2-(пиридин-2-ил)-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизина к трисацетилацетонатным комплексам оказывается более эффективным сенсibiliзирующим фактором, чем координация 1,10-фенатролина.

Среди факторов, определяющих интенсивность люминесценции, было рассмотрено влияние молекул растворителя, занимающих полости кристаллической решетки. Как было установлено рентгеноструктурным исследованием, поры кристаллов соединений серии **Ln(acac)₃L13**, выдержанных в парах метанола, заполнены молекулами спирта, при этом высушенные в вакууме кристаллы имеют свободные поры. Были записаны спектры люминесценции комплексов **Ln(acac)₃L13** (Ln – Tb(III), Eu(III) и Sm(III)), как выдержанных в парах спирта, так и высушенных в вакууме. Общий вид спектров не изменяется при переходе от безводного образца, к сольвату. Наибольшие изменения наблюдаются для интенсивности фотолюминесценции. Если для комплекса тербия интенсивность люминесценции сухого образца в 1,1 раза выше сольватированного, то для комплексов европия и самария аналогичный показатель равен 1,4 и 1,8. Интересно, что молекулы метанола тушат люминесценцию даже не будучи непосредственно присоединенными к центральному атому. Скорее всего основной причиной тушения являются колебания молекул спирта, что приводит к безызлучательной потере энергии возбуждения молекул комплекса в кристалле. Наблюдаемая чувствительность люминесценции комплексов европия к присутствию метанола, может быть использована для создания новых сенсоров.

Одной из задач современного материаловедения является получения так называемых «белых люминофоров» [295-299]. Среди путей решения такой задачи наиболее перспективным является объединение в одном соединении нескольких центров люминесценции с разным максимумом излучения. Однако использование гетерометалльных комплексов тербия и европия не всегда позволяет получить дополнительные цвета за счет простого наложения. Причина заключается в том, что излучающий уровень иона европия расположен ниже, чем уровень тербия. Это часто приводит не к наложению цветов, а к сенсбилизации люминесценции европия ионами тербия. Изоструктурность комплексов серии **Ln(acac)₃L13** позволяет получать твердые растворы с равномерным распределением люминесцирующих центров, не связанных друг с другом. Гетероядерные комплексы **Eu_xTb_{1-x}(acac)₃L13** были получены аналогично моноядерным с использованием смеси солей лантанидов с заданным соотношением металлов. На первом этапе были исследованы три твердых раствора состава **Eu_{0,75}Tb_{0,25}(acac)₃L13**, **Eu_{0,5}Tb_{0,5}(acac)₃L13** и

Eu_{0,25}Tb_{0,75}(acac)₃L13. Спектры люминесценции полученных систем представлены на рисунке 4.12. Как видно из рисунка при эквимольном соотношении Eu/Tb интенсивность излучения ионов европия намного превышает ионную люминесценцию тербия, что указывает на частичный перенос энергии между ионами. Только для соотношения Eu/Tb = 1/3 интегральная интенсивность переходов примерно совпадает. Визуально люминесценция **Eu_{0,25}Tb_{0,75}(acac)₃L13** регистрируется в виде желтого излучения.

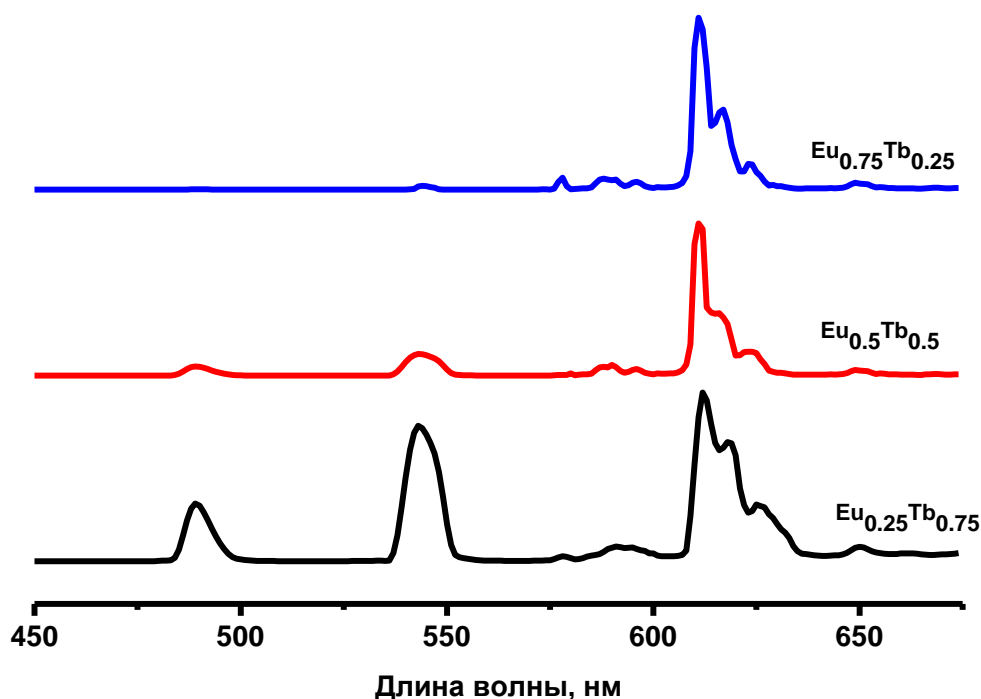


Рисунок 4.12. Спектры люминесценции гетерометаллических систем **Eu_xTb_{1-x}(acac)₃L13**.

Для получения белых люминофоров необходима комбинация синего, зеленого и красного цветов излучения. Для получения синего излучения иногда используют комплексы тулия, однако интенсивность люминесценции для данного иона крайне мала. При облучении исследуемых соединений УФ-лампой было установлено, что комплекс **La(acac)₃L13** проявляет голубое свечение. Спектр люминесценции комплекса лантана в твердом состоянии содержит широкую полосу с максимумом при 446 нм. Очевидно, что в основу наблюдаемой люминесценции не могут быть положены f-f переходы иона лантана. Общий вид спектра и положение

максимума близки к ранее описанному комплексу цинка с **L13**, что позволяет отнести наблюдаемое излучение к флуоресценции пиридилтриазола.

Таким образом, на базе трех изоструктурных комплексов могут быть получены все три базовых цвета: зеленый для комплекса тербия, красный – европия и синий – лантана. Очевидно, что правильно подобранное соотношение соединений **K45**, **K46** и **K47** может позволить получить необходимое наложение цветов. Использование смеси нитратов La, Tb и Eu в соотношении 6:3:1 позволило получить гетерометальную систему **La_{0,6}Eu_{0,1}Tb_{0,3}(acac)₃L13** спектр фотолюминесценции которой представлен на рисунке 4.13. Как видно из рисунка, в синей области спектра четко регистрируются широкая полоса флуоресценции **La(acac)₃L13** и далее электронные переходы Eu(III) и Tb(III). При облучении УФ-излучением **La_{0,6}Eu_{0,1}Tb_{0,3}(acac)₃L13** светится бледно-желтым цветом, хорошо наблюдаемым при дневном освещении. Очевидно, что варьирование состава тройной системы **La_xEu_yTb_z(acac)₃L13** является перспективным способом настройки цвета люминесценции [277].

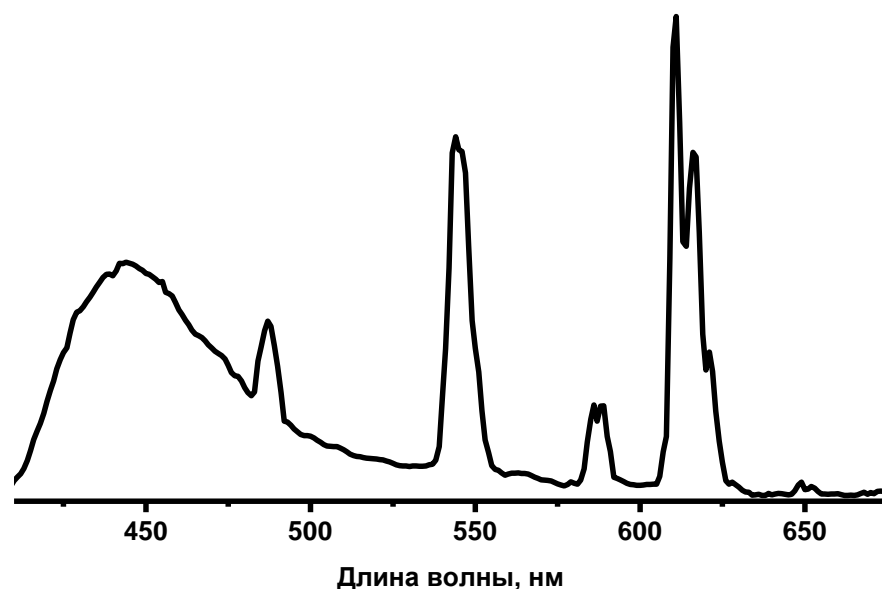


Рисунок 4.13. Спектр люминесценции твердого образца $La_{0,6}Eu_{0,1}Tb_{0,3}(acac)_3L13$.

4.4 Электролюминесцентные свойства аддукта трисдибензоилметаната европия(III) и 3-(пиридин-2-ил) -5-фенил-1,2,4-триазола

Установленные при изучении твердых образцов комплексов лантанидов высокие показатели эффективности фотолюминесценции в сочетании с термической стабильностью позволили рекомендовать такие комплексы в качестве излучающих материалов для электролюминесцентных ячеек. Однако при попытке создания тонких пленок из наиболее эффективных люминофоров на основе **L13**, оказалось, что даже нагревание при температуре 350 °С в умеренном вакууме (10^{-4} мм рт. ст.) не приводит к заметной возгонке дибензоилметанатных комплексов. Поэтому в качестве эмиттера был предложен комплекс **Eu(Dbм)₃L21**, для которого удалось создать качественную пленку.

Спектр фотолюминесценции тонкой пленки **Eu(Dbм)₃L21** совпадает со спектром порошка этого же комплекса, что указывает на сохранение строения координационного соединения при нанесении из газовой фазы. Электролюминесцентная ячейка состава ITO/NPB(50 нм)/ Eu(Dbм)₂L21 (60 нм)/ AlQ₃ (30 нм)/LiF (1 нм)/Al (100 нм) была получена по следующей методике. Стеклоподложка с нанесенным прозрачным токопроводящим слоем In₂O₃/SnO₂ последовательно обрабатывалась в ультразвуковой ванне в течение 30 мин в растворе детергента, деионизированной воде и ацетоне. Подложка сушилась путем обдува струей сухого аргона. На очищенную поверхность методом вакуумного испарения наносили дырочный инжектирующий слой *N,N'*-ди-[(1-нафтил)-*N,N'*-бифенил]-1,1'-бифенил)-4,4'-диамина (NPB). Затем наносился слой **Eu(Dbм)₂L21** со скоростью напыления 0,2-0,4 нм/с. Поверх слоя эмиттера трис(8-гидроксихинолят)алюминия для улучшения электрон-транспортных свойств и далее последовательно нанесли фторид лития и алюминий в качестве катода. Вольт-амперные и вольт-яркостные измерения проводили в атмосфере аргона. Излучение регистрировали через прозрачную подложку. Генерацию электролюминесценции в слое эмиттера осуществляли путем приложения к образцу напряжения от 0 до 25 В.

Генерация красного свечения наблюдалась при рабочем напряжении выше 7,4 В. При дальнейшем увеличении напряжения яркость излучения также увеличивается достигая максимума 145 Кд/м² при 19,8 В. При дальнейшем увеличении

напряжения происходила быстрая деградация активного слоя. Спектр электролюминесценции, записанный при 16 В содержит полосы, отвечающие $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($J = 0-3$) переходам, что свидетельствует о рекомбинировании пары электрон-дырка непосредственно в слое **Eu(Dbm)₂L21**.

4.5 Краткие выводы к главе 4

1. Разработаны методы синтеза и идентифицированы 33 новых координационных соединения лантанидов с пиридилтриазолами. Показано, что координация пиридилтриазолов является эффективным способом вытеснения ОН-осцилляторов из внутренней координационной сферы. Методом рентгеноструктурного анализа установлена молекулярная и кристаллическая структура четырех комплексов. Показано, что варьирование заместителей в дикетонат-анионах приводит к изменению в супрамолекулярной организации молекул комплекса в кристалле в результате изменения конформации 5-фенил-2-пиридин-2-ил-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизина.

2. Установлено, что гетеролигандное комплексообразование приводит к значительному усилению люминесценции не только по сравнению с гидратами трисдикетонатов лантанидов, но и фенантролиновыми аддуктами. Среди основных факторов, способствующих сенсбилизации ионной фотолюминесценции наиболее важными являются:

- снижение симметрии локального окружения центрального атома, связанное как со стерическими факторами, так и особенностями электронного строения лигандов;
- отсутствие ОН-осцилляторов во внутренней координационной сфере;
- эффективное поглощение и перенос энергии возбуждения лигандами.

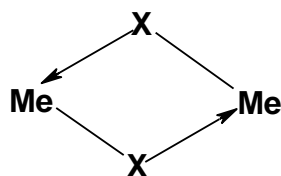
3. Установлено, что изоструктурность аддуктов трисацетилацетатных комплексов лантана, тербия и европия позволяет создавать гетерометалльные твердые растворы **La_xEu_yTb_z(acac)₃L13**, сочетающие источники синего (комплекс лантана), зеленого (комплекс тербия) и красного (комплекс европия) излучения, что в совокупности обеспечивает белое свечение гетерометалльной системы.

ГЛАВА 5.

**Координационные соединения биспиколиламидразонов
дикарбоновых кислот**

Описанные в предыдущих разделах результаты исследования свойств модифицированных пиридилтриазолов и комплексов на их основе демонстрируют широкие возможности функционализации указанных гетероциклов для целенаправленного синтеза координационных соединений с заданными свойствами. Среди перспективных способов функционализации органических производных в последнее время все большее внимание привлекает спейсерирование гетероциклов, т.е. создание молекулярных систем, в которых хелатирующие фрагменты соединены углеводородными мостиками. Варьирование длины и природы мостиковой (спейсерной) группы позволяет плавно изменять как координационные возможности лиганда, так и свойства комплексов на их основе [72-76, 178, 300, 301]. С этой точки зрения перспективными объектами исследования являются бис(пиридилтриазолил)-алканы. Нами реализован синтетический подход к получению спейсерированных триазолов по схеме: дигидразид \rightarrow биспиколиламидразон \rightarrow бистриазол. В настоящем разделе описаны результаты исследования координационных соединений биспиколиламидразонов, являющихся интермедиами в приведенной выше схеме.

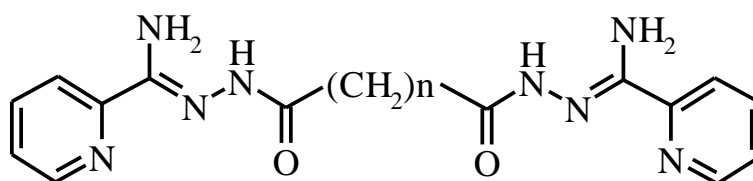
Известно, что одним из факторов, которые определяют физико-химические свойства координационных соединений, является расстояние между центральными атомами и природа мостиковой группы. Среди полиядерных координационных соединений наиболее изучены комплексы с расстоянием между ионами металла порядка 3 Å, типичным для большинства димерных кластеров [302, 303].



Очевидно, что возможности одноатомных мостиков для получения кластеров со значительным удалением атомов металлов ограничены. В этом плане более интересными являются лиганды, в молекулах которых хелатирующие группы связаны не участвующей в координации мостиковой группой. Комплексы меди(II),

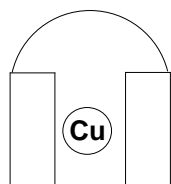
построенные на основе салицилидендигидразонов, были предметом исследования группы профессора Г.М. Ларина [304, 305]. Данные комплексы имеют биядерное молекулярное строение и являются удобными объектами для исследования обменных взаимодействий в растворах методом ЭПР. Расширение числа спейсерированных гидразонов может быть достигнуто за счет замены салицилиденового хелатирующего фрагмента на пиколиламидразонный. Следует отметить, что координационная химия монопиколиламидразонов хорошо изучена группой Л. Томпсона [306, 307]. В последнее время появились сообщения о синтезе полиядерных комплексов на основе биспиколиламидразонов, в которых хелатирующие фрагменты соединены жесткой мостиковой группой [308-310]. При этом координационные соединения, в которых конформационно-подвижная алифатическая мостиковая группа лиганда соединяет амидразонные фрагменты, в литературе не описаны.

Основной целью данного этапа исследования было изучение строения и свойств биядерных комплексов 3d- и 4f-металлов с биспиколиламидразонами следующего строения.

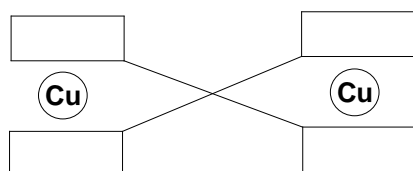


H₂L23-26 n = 0-3

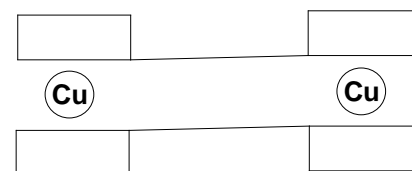
Учитывая, что устойчивыми координационными числами для ионов 3d-металлов являются пять и шесть, можно ожидать три способа координации амидразонов, приводящих к дискретным структурам.



A



Б



B

A – мононуклеирующий, **Б** - геликатно-бинуклеирующий, **B** – side-by-side - бинуклеирующий

Очевидно, что первый вариант более вероятным будет для лигандов с относительно длинным спейсером, поэтому внимание сфокусировано на амидразонах с $n = 1-3$.

5.1 Синтез и строение комплексов меди(II) с биспиколиламидразонами

Исследуемые амидразоны были получены взаимодействием дигидразидов соответствующих дикарбоновых кислот с метиловым иминоэфиром пиколиновой кислоты в метаноле в условиях слабокислотного катализа. Наилучшие выходы целевого продукта достигаются при использовании 30% избытка иминоэфира. Полученные соединения идентифицированы по данным ИК- и ПМР-спектроскопии.

Для исследования обменных взаимодействий через полиметиленовую цепочку были синтезированы комплексы меди(II) с лигандами **H₂L23-26** [312]. Синтез исследуемых соединений осуществлялся путем взаимодействия соответствующих биспиколиламидразонов с перхлоратом меди(II) в соотношении 1 : 1 в смеси растворителей метанол-ацетонитрил-вода. Выход целевых комплексов составил 48-64%. Координационные соединения представляют собой темно-зеленые вещества плохо растворимые в малополярных растворителях и хорошо растворимые в смесях вода-метанол и вода-ацетонитрил.

По данным элементного анализа состав комплексов отвечает формуле **Cu₂(H_{2-x}L24-26)_x(H₂L24-26)_{2-x}(ClO₄)_{4-x}·Solv**, где $x = 0$ или 1. Состав комплекса **K58** отличается от остальных, что связано с однократным депротонированием одного из лигандов при комплексообразовании. Исследование комплексов методами термogravиметрического анализа оказалось невозможным, поскольку нагревание выше температуры 140-150 °C приводит к взрывному разложению соединений.

Вывод о способе координации пиколиламидразонов можно сделать на основе анализа ИК-спектров (Рисунок 5.1.). В спектрах свободных амидразонов четко регистрируются полоса, отвечающая валентным колебаниям азометиновой группы (1583-1589 см⁻¹) и полоса амид-I (1652-1644 см⁻¹). В спектрах синтезированных комплексов наблюдается небольшое смещение полосы амид-I в коротковолновую область до 1644-1642 см⁻¹ по сравнению с положением в спектре амидразонов, что указывает на координацию лиганда в амидной форме.

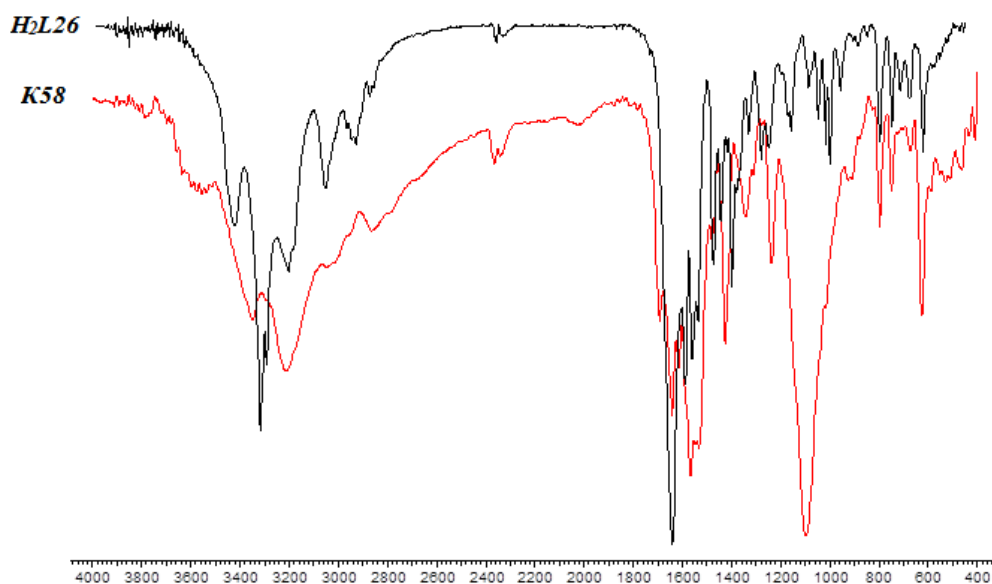
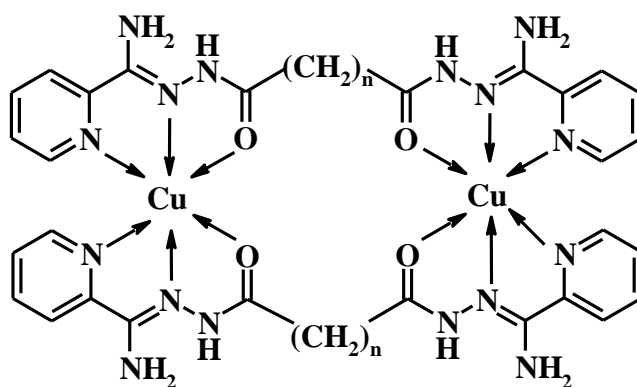


Рисунок 5.1. ИК-спектры H_2L26 и $K58$.

Смещение полосы валентных колебаний $\nu(C=N)$ в коротковолновую область на $14\text{-}20\text{ см}^{-1}$ указывает на координацию атома азота азометиновой группы. Интенсивная полоса с максимумом при $1096\text{-}1102\text{ см}^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям перхлорат-аниона, свидетельствует о его внешнесферном расположении. В ИК-спектрах комплексов появляется слабая полоса с максимумом 530 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям связи $Cu-N$, указывающая на координацию атомами азота центрального атома. В длинноволновой области ИК-спектров исследуемых комплексов наблюдаются полосы валентных колебаний групп $N-H$ в области $3222\text{-}3218\text{ см}^{-1}$, слегка уширенные из-за участия в системе водородных связей, что подтверждает координацию лиганда в протонированной амидной форме. Наиболее вероятный способ координации молекул амидразонов представлен ниже.



В спектрах диффузного отражения исследуемых комплексов меди(II) наблюдается широкая полоса d-d перехода при 670-680 нм, характерная для смешанного кислородно-азотного окружения центрального атома меди.

Для объективного установления строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ комплексов **K58** и **K60**. Кристаллы получены при перекристаллизации из системы метанол-ацетонитрил-вода. Общий вид комплексного катиона **K58** и наиболее важные длины связей представлены на рисунке 5.2. По данным рентгеноструктурного анализа кристаллическая ячейка комплекса состоит из димерных катионов $[\text{Cu}_2(\text{HL24})(\text{H}_2\text{L24})]^{3+}$, трех некоординированных перхлорат-анионов, сольватных молекул воды и ацетонитрила. Комплексный катион имеет биядерное геликатное строение. Расстояние Cu...Cu составляет 6,168 Å. Координационная сфера атома меди(II) образована двумя атомами азота и атомом кислорода карбонильной группы от каждого из двух лигандов. Координационный полиэдр меди(II) построен по типу 4+2 координации и может быть описан как искажённая тетрагональная бипирамида. Аксиальные положения пирамиды занимают атомы O2 и N5, причем связи Cu1-O2 (2,447 Å) и Cu1-N5 (2,227 Å) заметно длиннее остальных. Экваториальные донорные атомы практически не отклоняются от плоскости.

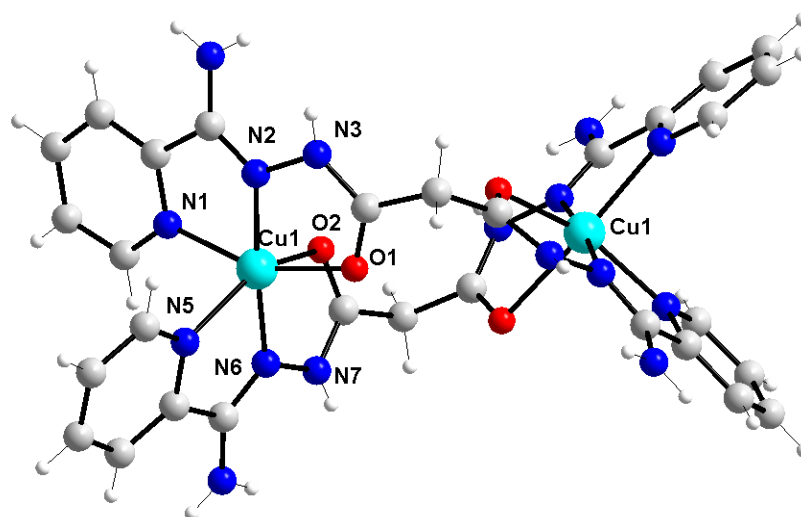


Рисунок 5.2. Молекулярное строение комплекса

$\text{Cu}_2(\text{HL24})(\text{H}_2\text{L24})(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Длины координационных связей (Å): Cu1-N2 1,912(4), Cu1-N6 1,974(5), Cu1-O1 2,029(4), Cu1-N1 2,073(5), Cu1-N5 2,227(5), Cu1-O2 2,447(3).

Каждый лиганд принимает участие в хелатировании двух ионов меди, причем хелатные центры разделены монометиленовым звеном. Таким образом, образующиеся комплексные катионы являются centrosимметричными димерами. Длины связей C6-N2 и C14-N6 (1,295 и 1,284 Å соответственно) совпадают со стандартным значением длины двойной связи углерод-азот, равной 1,28-1,29 Å. Длины связей N1-N2 и N3-N4 (1,385 и 1,397 Å) также находятся в диапазоне, характерном для стандартных значений одинарной связи азот-азот для планарных систем. Связи C7-O1 и C15-O3 (1,263 и 1,239 Å соответственно) немного длиннее обычно наблюдаемых для карбоксильных групп (1,20-1,22 Å). Приведенные выше параметры указывают на координацию амидразонов в амидной форме. Однако для сохранения электронейтральности один из лигандов однократно депротонирован. Оставшийся атом водорода H3N занимает две позиции с вероятностью 0,5 на каждом из хелатоформных фрагментов.

Перхлорат-анионы занимают внешнесферное положение. Один из анионов разупорядочен по двум позициям. Атомы кислорода ClO₄⁻ участвуют в водородных связях с атомами водорода аминогруппы одной молекулы комплекса и иминогруппы второй. Кроме этого соседние комплексные катионы соединены водородными связями с участием молекулы воды. Молекулы ацетонитрила занимают полости кристаллической решетки и не участвуют в образовании системы Н-связей.

Комплекс **Cu₂(H₂L26)₂(ClO₄)₄·4H₂O** кристаллизуется в триклинной сингонии с двумя независимыми ионами [Cu₂(H₂L26)]⁴⁺. Две моноядерные субъединицы биядерного комплексного катиона связаны осью симметрии второго порядка. Общий вид комплексного катиона, нумерация атомов и наиболее важные длины связей приведены на рисунке 5.3. Центральные атомы разделены двумя цепочками из 8 σ-связей и расположены на расстоянии 8,086 Å друг от друга. Координационная сфера атома меди построена по типу [4+2] и имеет геометрию искаженного октаэдра с атомом азота N8 пиридинового кольца и атомом кислорода O2 в аксиальных положениях. Экваториальная плоскость образована атомами O1, N1, N3, N6 хелатоформных групп амидразонов, координированных в амидной форме. Обе молекулы амидразона координированы в полностью протонированной форме, в отличие от комплекса **K58**.

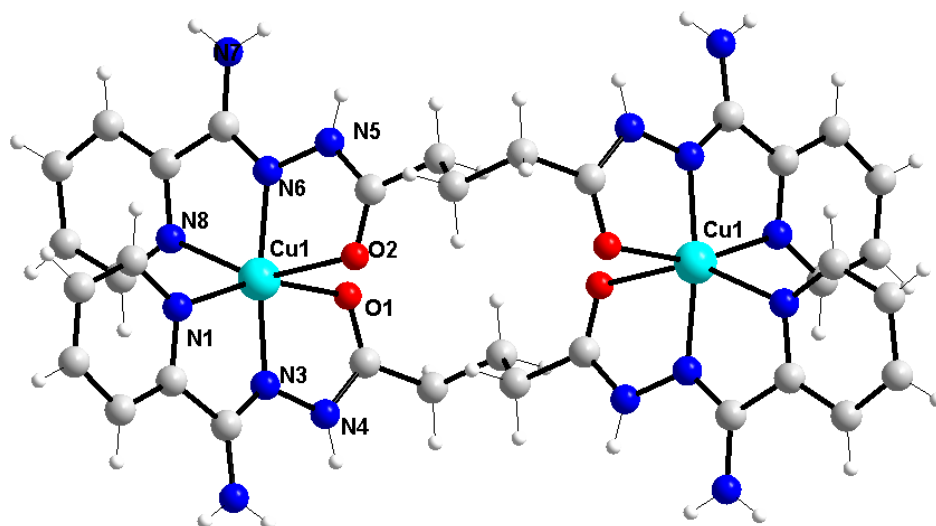


Рисунок 5.3 Молекулярное строение комплекса $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L26})_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Длины координационных связей (Å): Cu1-N3 1,912(8), Cu1-N6 1,952(8), Cu1-O1 2,060(7), Cu1-N1 2,093(8), Cu1-N8 2,248(8), Cu1-O2 2,331(7).

Система связей хелатных циклов Cu1O1N3N1 и Cu1O2N6N8 практически плоская, отклонения от среднеквадратичной плоскости не превышают 0,131 Å. Апикальные связи Cu1-N8 (2,249 Å) и Cu1-O2 (2,331 Å) заметно удлинены по сравнению со связями в экваториальной плоскости (1,912-2,093 Å). Диэдрический угол, образованный двумя хелатными циклами, равен 78,64°. Длины связей и значение валентных углов органического лиганда близки к обычным. Плоское строение хелатирующей группировки лиганда способствует делокализации двойных связей. Вследствие этого длины связей O1-C7 1,243, N3-C6 1,288, N3-N4 1,388, N4-C7 1,339 Å и O2-C11 1,234, N5-C11 1,334, N5-N6 1,387, N6-C12 1,280 Å заметно отличаются от стандартных величин. Кристаллическая решетка комплекса стабилизирована широкой сетью водородных связей с участием донорных атомов амидразонов, внешнесферных перхлорат анионов и молекул воды.

5.2 Исследование обменных взаимодействий между парамагнитными центрами в биядерных комплексах меди(II)

Исследование кристаллической структуры координационных соединений меди(II) с биспиколиламидазонами показало, что координационные полиэдры атомов меди расположены на расстоянии 6-8 Å и связаны полиметиленовым спейсером. Столь большое расстояние позволяло ожидать независимого поведения парамагнитных центров. Однако исследование комплексов в твердом состоянии методами магнетохимии и ЭПР свидетельствует об обратном.

Изучение температурной зависимости магнитной восприимчивости комплексов **K58-K60** (Рисунок 5.4 и 5.5.) проводили в интервале температур 2-300 К в режиме охлаждения. При комнатной температуре произведение $\chi_m T$ для рассматриваемых соединений составляет 0,85-0,93 см³/моль, что немного ниже значения для двух несвязанных ионов меди(II). Охлаждение образцов приводит к постепенному, а ниже 20 К резкому увеличению значения магнитной восприимчивости. Для комплекса **K58** при 6 К значение χ достигает максимальной величины с дальнейшим уменьшением при охлаждении. Подобное поведение указывает на реализацию антиферромагнитного взаимодействия между парамагнитными центрами. Отсутствие максимума на кривых $\chi-T$ для комплексов **K59** и **K60** свидетельствует о меньшей интенсивности обменного взаимодействия по сравнению с **K58**.

Параметры обменного взаимодействия для комплексов **K58-K60** были определены путём теоретического моделирования при сравнении экспериментальных и расчетных значений магнитной восприимчивости. Учитывая, что наименьшее расстояние между ионами меди реализуются именно в пределах биядерного комплекса, а не между соседними молекулами, в качестве рабочей была выбрана модель изолированного димера [202, 313, 314]. Теоретические кривые строились с использованием гамильтониана Гейзенберга-Дирака-Ван-Флека $\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2$ и уравнения Блинни-Бауэрса [315]. Значения обменного параметра и g-фактора, полученные в результате моделирования, приведены в таблице 5.1. Значение g-фактора типично для комплексов меди(II) с кислородно-азотным окружением. Как видно из представленных данных, наибольшее значение синглет-триплетного расщепления достигается для комплекса с монометиленовым спейсером, что согласуется с

наименьшим расстоянием между ионами меди. Дальнейшее увлечение длины полиметиленового мостика приводит к уменьшению значения $-2J$. В целом интенсивность обменных взаимодействий по порядку величины $-2J$ близка к ранее описанным комплексам меди с ацилдигидразонами [304, 305].

Таблица 5.1.

Параметры спинового гамильтониана, полученные при анализе спектров ЭПР и магнетохимического эксперимента.

| Комплекс | Магнетохимический эксперимент | | | Спектры ЭПР поликристаллического образца | | | | |
|------------|-------------------------------|------------------------|-------------------|--|-------|-------|----------------------------------|----------------------------------|
| | g -фактор | $-2J$ см ⁻¹ | $R \times 10^4$ * | g_x | g_y | g_z | $D \times 10^3$ см ⁻¹ | $E \times 10^3$ см ⁻¹ |
| K58 | 2,108(5) | 5,9(1) | 6,0 | 2,178 | 2,071 | 2,080 | -4,61 | 2,41 |
| K59 | 2,111(6) | 1,67(5) | 4,5 | 2,278 | 2,087 | 2,033 | 6,76 | 5,39 |
| K60 | 1,987(3) | 1,47(1) | 2,6 | 2,197 | 2,122 | 2,050 | 12,7 | 3,42 |

$$* R = \frac{\sum(\chi_{\text{obs}} - \chi_{\text{theor}})^2}{\sum(\chi_{\text{obs}})^2}$$

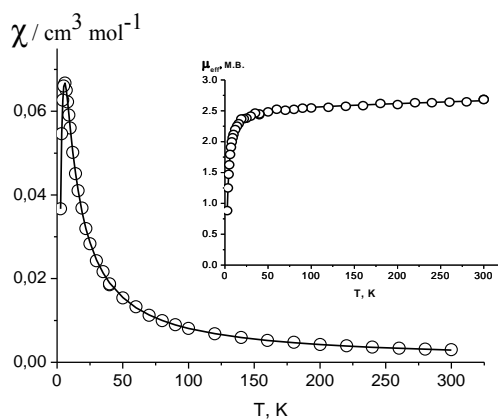


Рисунок 5.4. Данные магнетохимического эксперимента и результаты теоретического моделирования для комплекса **K58**.

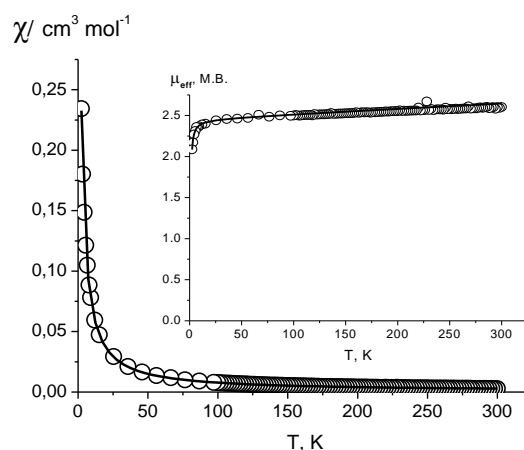


Рисунок 5.5. Данные магнетохимического эксперимента и результаты теоретического моделирования для комплекса **K60**.

Спектры ЭПР поликристаллических образцов, записанные при температуре 20 К (Рисунок 5.6.), представляют собой интенсивный, практически неразрешенный синглет в «нормальном» поле и слабый запрещённый переход в «половинном» поле, что указывает на реализацию слабых обменных взаимодействий [316].

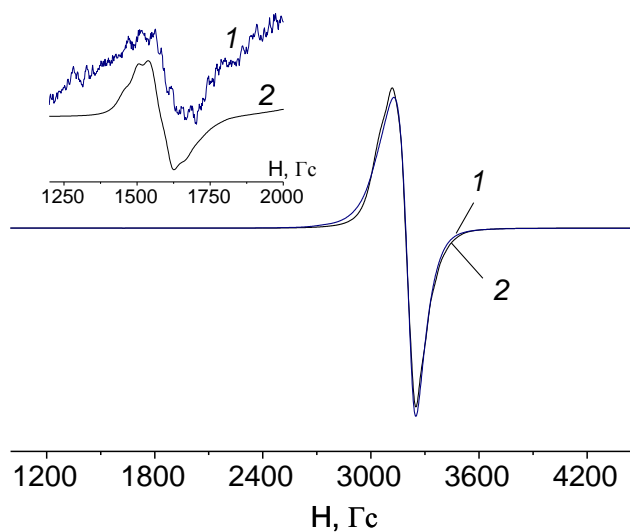


Рисунок 5.6. Спектр ЭПР поликристаллического образца комплекса **K58** при температуре 20 К (1 – экспериментальная кривая, 2- теоретическая кривая).

Спектры соединений **K58-K60** описываются ромбически-искаженным спиновым гамильтонианом димера со спином $S = 1$ с зеемановским, сверхтонким и тонким взаимодействием:

$$\hat{H}_D = g_z \beta H_z S_z + g_x \beta H_x S_x + g_y \beta H_y S_y + A I_z S_z + B I_x S_x + C I_y S_y + D \left(S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + E (S_x^2 - S_y^2) \quad (5.1)$$

где: g_z, g_x, g_y - компоненты g -тензора, A, B, C - z, x, y - компоненты СТС –тензора димера, S_z, S_x, S_y – проекции оператора спина на координатные оси, $S = 1, I_z, I_x, I_y$ - проекции оператора ядерного спина на координатные оси, $I = 0, 1, 2, 3$, причем концентрации комплексов с различными ядерными спинами одинаковы, D, E – компоненты тензора тонкой структуры в результате расщепления в нулевом поле. Поскольку спектры не имеют выраженной сверхтонкой структуры, константы сверхтонкого взаимодействия для них определены условно. При моделировании учитывали также наличие парамагнитной примеси мономера. Параметры комплексов находили методом наилучшего приближения между экспериментальными и теоретическими спектрами путем минимизации функционала ошибки:

$$F = \sum_i (Y_i^T - Y_i^E)^2 / N \quad (5.2)$$

где Y_i^E – массив экспериментальных значений интенсивности сигнала ЭПР с постоянным шагом по магнитному полю H , Y_i^T – теоретические значения при тех же значениях поля H , N – число точек. Теоретические спектры строили способом, описанным в монографии [201]. В качестве функции формы линии использовали сумму функций Лоренца и Гаусса. В соответствии с теорией релаксации ширину линий задавали выражением

$$\Delta H = \alpha + \beta m_l + \gamma m_l^2 \quad (5.3)$$

где m_l – проекция ядерного спина, α, β, γ – варьируемые параметры ширины линии.

В ходе минимизации варьировали значения g –факторов, констант СТС, ширины и формы линий для каждого комплекса, а также параметр начального расщепления D , параметр ромбического искажения E .

В отличие от ранее описанных димеров меди(II) [318-320], содержащих только один полиметиленовый спейсер, спектры ЭПР растворов (ДМФА и этанол) исследуемых комплексов не содержат разрешенной СТС.

Ранее отмечалось, что наиболее вероятным механизмом реализации обменного взаимодействия через полиметиленовый спейсер является перенос спин-электронной плотности по цепочке σ -связей. Подобному переносу способствует

конформационная подвижность алифатического мостика, колебания которого создают локальные нарушения ортогональности орбиталей, способствующие образованию протяженных молекулярных магнитных орбиталей, включающих оба парамагнитных центра [322, 323]. Переход к биядерным комплексам с двойным спейсером, очевидно, сказывается на подвижности каждой полиметиленовой цепочки, что приводит к уменьшению вклада атомов спейсера в магнитную МО и отсутствию четко разрешенной СТС.

5.3 Синтез, строение и исследование магнитных свойств комплексов железа(II) с биспиколиламидразонами

Рассматриваемые в данном разделе амидразоны являются перспективными прекурсорами для синтеза комплексов железа(II), проявляющих спиновые переходы (СП). Как известно, для октаэдрических комплексов с электронной конфигурацией центрального атома d^4-d^7 могут реализовываться два различных способа размещения электронов по e_g и t_{2g} подуровням в зависимости от соотношения энергий спаривания и параметра расщепления. В ситуации, когда оба указанных параметра имеют близкое значение, наблюдаемая конфигурация определяется внешними воздействиями (температура, давление, облучение) [324-328]. Наиболее интересными в этой связи являются комплексы железа(II), для которых спиновой переход происходит между парамагнитным ($S=2$) и диамагнитным состояниями ($S=0$). Подобное изменение свойств создает перспективы использования таких соединений в качестве материалов для сенсоров и запоминающих устройств. Ключевым вопросом стратегии получения комплексов со спиновыми переходами является подбор лигандов с оптимальным значением силы поля. Наиболее подходящими являются системы, содержащие в качестве донорных центров фрагменты 1,2,4-триазола, тетразола и бензимидазола, образующие хромофор FeN_6 [324-328]. Примеры спиновых переходов для комплексов с координационными узлами FeN_4O_2 , FeN_4S_2 в литературе представлены значительно меньше [329-331]. Недавно были описаны новые координационные соединения Fe(II) на основе ацилгидразонов пиридин-2-карбальдегида с азотно-кислородным окружением ЦА, для которых регистрируются спиновые переходы [330, 331]. С целью расширения числа лигандов подходящих

для реализации СП и изучения эффекта спейсерирования были синтезированы комплексы Fe(II) с **H₂L24-26**.

Взаимодействие перхлората железа(II) с пиколиламидазонами малоновой, янтарной и глутаровой кислот в инертной атмосфере протекает однотипно и независимо от длины спейсера. Продуктами реакции по данным элементного анализа являются комплексы состава **Fe₂(H₂L24-26)₂(ClO₄)₄·Solv**. В отличие от комплекса меди с **H₂L24** аналогичный комплекс железа образован с полностью протонированной формой лиганда **H₂L24**. Комплексы имеют интенсивную красно-фиолетовую окраску, которая при хранении образцов на воздухе переходит в темно-коричневую в результате окисления ионов железа до степени окисления +3 кислородом воздуха. ИК-спектры соединений **Fe₂(H₂L24-26)₂(ClO₄)₄·Solv** совпадают с ИК-спектрами комплексов меди(II) и указывают на координацию лигандов в амидной форме. Электронные спектры комплексов, записанные для метанольных растворов в видимой области, содержат полосу с максимумом 545-553 нм ($\epsilon = 1185-1230$ Л/моль·см), которая определяет окраску комплекса. Анализ литературных данных [330] позволяет отнести данную полосу к переходу с переносом заряда от металла на орбитали пиридинового кольца лиганда.

Монокристаллы комплекса **K62** были получены при упаривании маточного раствора. Полное решение кристаллической структуры выполнить не удалось из-за низкого качества рефлексов в результате наличия большого числа молекул воды и разупорядоченных перхлорат-анионов, однако удалось установить молекулярное строение соединения. Установлено, что комплексный дикатион **Fe₂(H₂L24)₂⁴⁺** имеет геликатное биядерное строение (Рисунок 5.7). Расстояние между атомами железа составляет 6,093 Å.

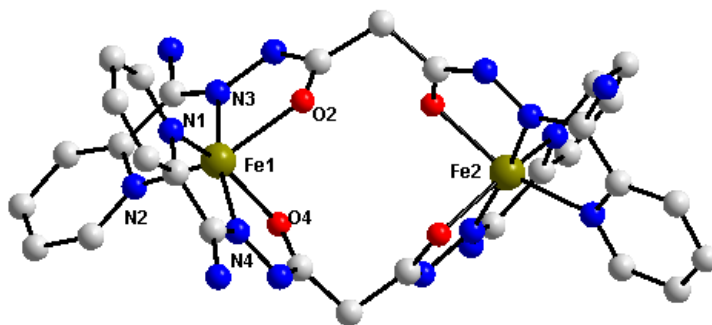


Рисунок 5.7. Строение комплексного дикатиона **Fe₂(H₂L24)₂⁴⁺**.

Попытки вырастить монокристаллы для комплексов с ди- и триметиленовыми звеньями перекристаллизацией поликристаллических образцов были безуспешными, поскольку приводили к окислению ионов железа(II). Окисление происходило также и для поликристаллических образцов, поэтому все исследования проводили только для свежеприготовленных соединений.

Строение комплекса $\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L26})_2(\text{ClO}_4)_4$, изоструктурного по данным РФА **K64**, было установлено прямым рентгеноструктурным анализом (рисунок 5.8).

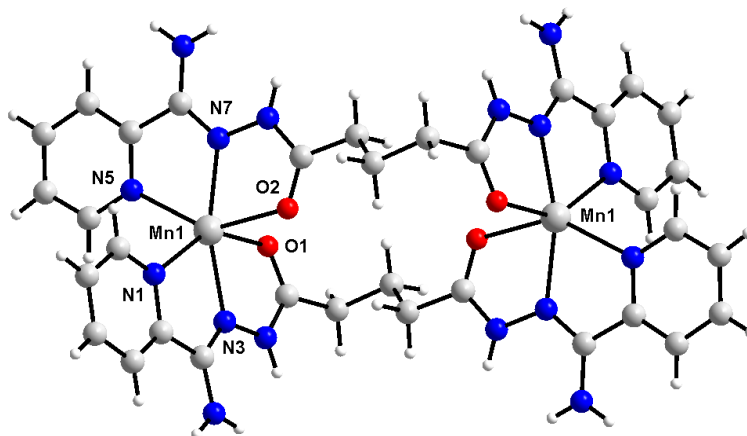


Рисунок 5.8. Строение комплексного дикатиона $\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L26})_2^{4+}$.

Наиболее важные длины связей (Å): Mn1-N7 2,149(6), Mn1-N3 2,167(6), Mn1-O1 2,192(6), Mn1-O2, 2,244(5), Mn1-N1 2,254(6), Mn1-N5 2,273(6).

Комплекс имеет биядерное centrosymmetричное катионное строение. Расстояние между парамагнитными центрами составляет 8,169 Å. Координационный полиэдр заметно ассиметричен за счет аксиального сжатия в направлении атомов N3 и N7. Хелатные циклы практически плоские и повернуты друг относительно друга на угол 77,18°. Лиганд координирован в амидной форме, о чем свидетельствуют длины связей C=O (1,246 Å) и C-N (1,328 Å), характерные для двойной и одинарной связи соответственно. Полости кристаллической решетки заполнены перхлорат-анионами и молекулами воды, связанными с комплексным катионом системой водородных связей и молекулами циклогексана, удерживаемыми слабым межмолекулярным взаимодействием.

Исследование комплексов **K62-K64** методом статической магнитной восприимчивости показало, что магнитный момент указанных соединений при комнатной температуре равен 7,50-7,74 М.Б., что свидетельствует, о высокоспиновом состоя-

нии каждого из двух ионов железа. Полученные данные согласуются с ранее описанными катионными комплексами ацилгидразонов пиридин-2-карбальдегида [331]. Магнитный момент комплекса **K62** остается практически постоянным при охлаждении до температуры 40 К (Рисунок 5.9.). Дальнейшее уменьшение температуры приводит к относительно быстрому уменьшению магнитного момента до 3,35 М.Б. при 5 К в результате антиферромагнитного взаимодействия. Магнитный момент комплекса **K63** остается постоянным до 200 К. В интервале температур 100-200 К происходит плавное уменьшение магнитного момента до 6,4 М.Б., что отвечает спиновому переходу для ~ 15 % ионов железа(II). Ниже 20 К магнитный момент резко уменьшается до 3,4 М.Б. при 5 К. Наиболее четко спиновый переход фиксируется для комплекса **K64**, для которого магнитный момент уменьшается в интервале 100-200 К от 7,5 до 4,0 М.Б. Наблюдаемое уменьшение отвечает СП для половины атомов железа.

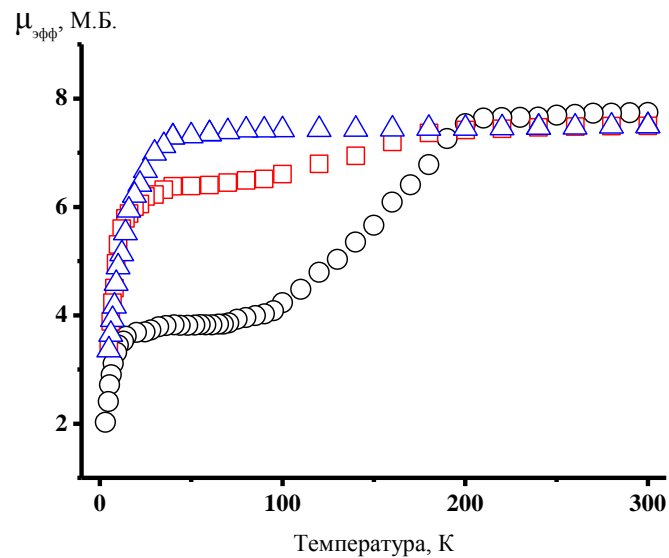


Рисунок 5.9. Температурная зависимость магнитного момента для комплексов K62 (Δ), K63 (\square), K64 (\circ).

Полученные данные указывают на то, что длина полиметиленового спейсера существенно влияет на возможность реализации СП в биядерных комплексах. Наиболее вероятным представляются следующие причины:

- увеличение длины полиметиленового мостика;
- уменьшение степени искажения координационного полиэдра вследствие уменьшения стерических напряжений;

- вовлечение комплекса в систему водородных связей, что увеличивает кооперативный эффект.

5.4 Координационные соединения Dy(III) и Nd(III) с биспиколиламидразонами, содержащими алифатический спейсер

Синтез координационных соединений 4f-металлов на основе ацилгидразонов в литературе описан довольно подробно [332-334], между тем имеется лишь несколько примеров с достоверными данными о комплексах лантанидов с биспиколиламидразонами [335]. Однако, даже имеющиеся результаты, показывают перспективность данного подхода к получению полиядерных кластеров с уникальными свойствами. Следует отметить, что все примеры комплексов этого типа построены на амидразонах с жестким спейсером, при этом информации о комплексообразовании лигандов с конформационно-подвижным спейсером в литературе не обнаружено. Кроме этого, отсутствуют данные об использовании пиколиламидразонов для сенсбилизации ионной люминесценции лантанидов. В настоящем разделе описаны синтез и результаты исследования комплексов неодима и диспрозия с **H₂L23-25**.

Исследование продуктов взаимодействия нитратов лантанидов с бис(пиколил)амидразонами малоновой и янтарной кислот показало, что продуктами реакции являются катионные комплексы с соотношением металл-амидразон 1:1 [336]. Следует отметить, что выход целевых соединений варьируется от низкого до удовлетворительного, что, очевидно, связано с протеканием побочных реакций. В частности, при упаривании маточных растворов комплекса **K68** были выделены кристаллы 1,2-бис(иминопиколил)гидразина, появление которого, возможно, связано с гидролитическим разложением лиганда. Строение молекулы было установлено по данным РСтА и представлено на рисунке 5.10. Молекула имеет практически плоское строение. Пиридиньные кольца повернуты друг относительно друга на угол 4,61°. Соседние молекулы связаны двумя водородными связями (d N2-N6 3,041, d N5-N4 3,0613 Å), что приводит к образованию 1D-полимерной цепочки.

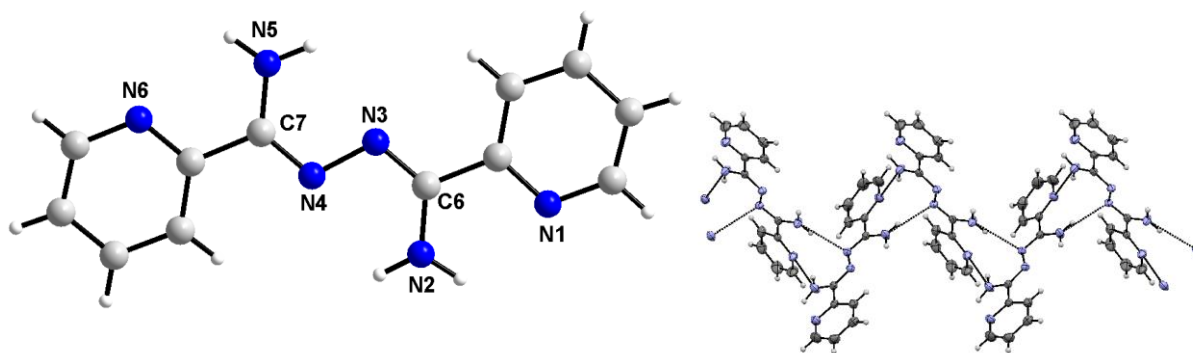


Рисунок 5.10. Структура и нумерация атомов молекулы 1,2-бис(иминокотил)гидразина и фрагмент кристаллической решетки.

По данным ИК-спектроскопии комплексов **K66-K69** молекула биспиכולила-мидразона координирована в амидной форме. При координации полосы «амид-I» и азометиновой группы смещаются по сравнению с некоординированными лигандами в коротковолновую область на 10-15 и 18-21 см^{-1} соответственно. Идентифицируются также полосы с максимумами при 1384-1391 см^{-1} (внешнесферный нитрат-ион), 1302-1314, 1407-1433 см^{-1} (координированный нитрат-ион). Значительное расщепление полос колебаний нитрат-аниона ($\Delta\nu \approx 100-120 \text{ см}^{-1}$) указывает на бидентатный характер его координации.

Строение комплексов **K67** и **K68** было установлено прямым рентгеноструктурным анализом. При хранении на воздухе кристаллы комплекса $[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{L25})_2\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ выветриваются с потерей одной молекулы воды, поэтому состав монокристаллов и поликристаллического образца **K68** отличаются. По данным РСА было установлено, что комплекс с монометиленовым спейсером имеет биядерное катионное строение. Структура комплекса и нумерация атомов представлены на рисунке 5.11. Координационный полиэдр десятикоординированного иона неодима образован атомами азота кислорода двух хелатофорных групп от разных молекул **H₂L24**, атомами кислорода двух молекул воды и атомами кислорода бидентатно координированного нитрат-аниона. Длины координационных связей варьируют в широких пределах от 2,390 до 2,809 Å для Nd1 и 2,456 – 2,679 Å для Nd2, что указывает на структурную неэквивалентность двух координационных полиэдров.

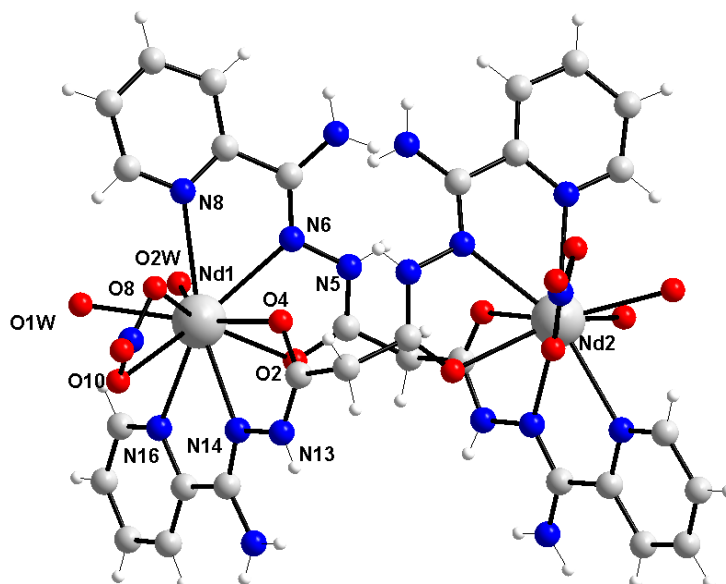


Рисунок 5.11. Структура комплексного дикатиона $Nd_2(H_2L24)_2(NO_3)_2(H_2O)_4^{4+}$. Наиболее важные длины связей координационного полиэдра (Å): Nd1-O4 2,390(10), Nd1-O1W 2,499(11), Nd1-O2W 2,513(11), Nd1-N14, 2,521(11), Nd1-O2, 2,532(10), Nd1-N6, 2,628(11), Nd1-O8, 2,659(12), Nd1-N16, 2,667(12), Nd1-N8, 2,729(14), Nd1-O10, 2,809(14), Nd2-O3W, Nd2-O3W 2,456(11), Nd2-O1 2,514(9), Nd2-O4W 2,514(10), Nd2-O3 2,540(11), Nd2-N3 2,582 (11), Nd2-N11 2,583 (11), Nd2-O6 2,622(11), Nd2-O5 2,649(11), Nd2-N9 2,650(12), Nd2-N1 2,679(13).

Система связей хелатных циклов отклоняется от плоской в результате стерических напряжений. Два полиэдра связаны двумя монометиленовыми мостиками, расстояние между центральными атомами составляет 7,591 Å. Спейсерированный амидразон координирован в амидной форме, о чем свидетельствует значение длины связи C=O (1,215-1,292 Å), характерное для двойной связи. Электронейтральность комплекса достигается четырьмя нитрат-анионами, занимающими внешне-сферное положение. Часть ионов разупорядочена. Полости решетки заполнены некоординированными молекулами воды. Кристаллическая решетка стабилизирована широкой сетью водородных связей и межмолекулярных контактов

Строение комплекса $[Dy_2(H_2L25)_2NO_3(H_2O)_2](NO_3)_5 \cdot 7H_2O$ представлено на рисунке 5.12. Полимерная цепочка построена из биядерных фрагментов $Dy_2(H_2L25)_2$, связанных нитрат-анионом, выполняющим бидентатно-мостиковую функцию. Девятикоординированный центральный атом находится в центре искаженной одношапочной квадратной антипризмы. Координационная сфера образована донорными атомами двух гидразонных фрагментов, молекул воды и мостикового нитрат-аниона. Длины связей координационного полиэдра в целом сопоставимы

с аналогичными параметрами комплекса **K67**. Расстояние Dy...Dy в пределах би-ядерного фрагмента составляет 7,659 Å, в то время как атомы диспрозия, соединённые нитрат-анионом находятся на расстоянии 6,526 Å. Молекулы амидразона координированы в амидной форме с образованием двойного геликата. Образование геликата приводит к реализации напряжённой конформации диметиленового мостика. Диэдрический угол между плоскостями хелатных циклов одной молекулы **H₂L25** равен 86,3°. Полости кристаллической решетки заняты некоординированными нитрат-анионами и молекулами воды. Кристаллическая решетка стабилизирована разветвленной сетью водородных связей.

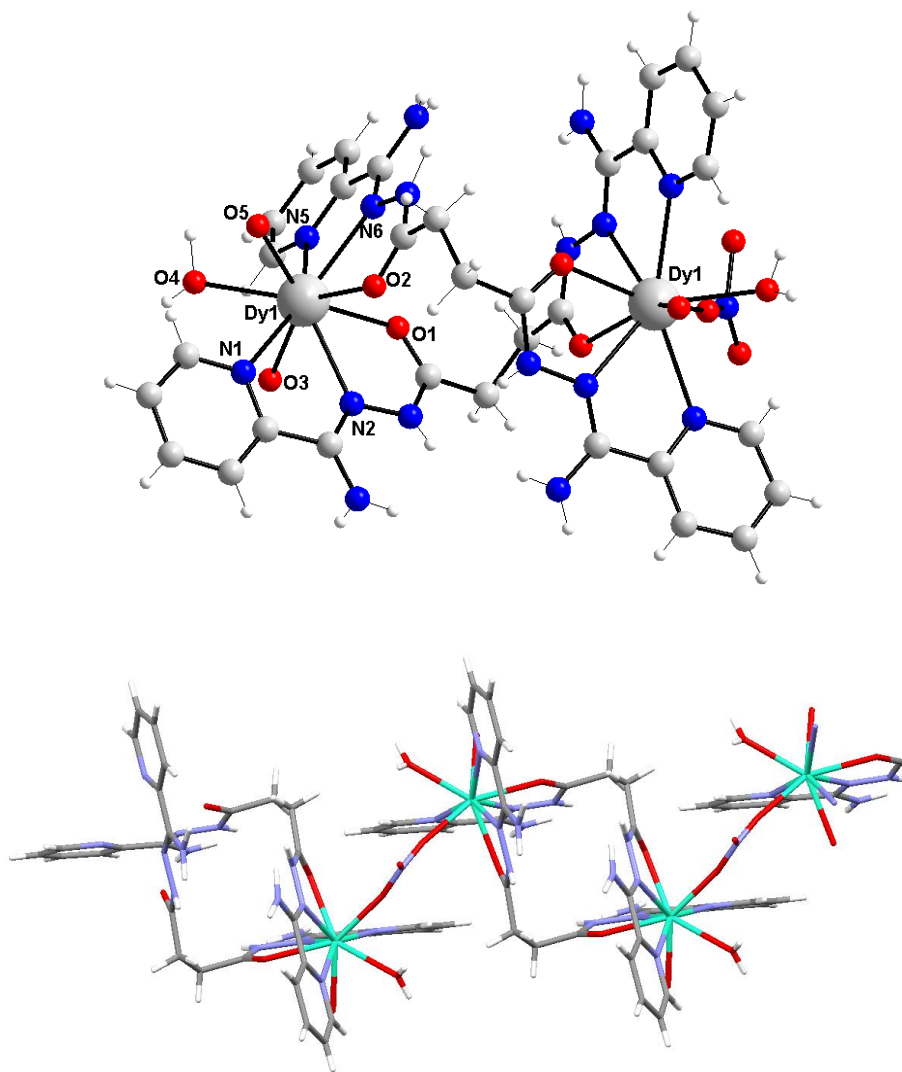


Рисунок 5.12. а) Строение комплексного дикатиона $Dy_2(H_2L25)_2NO_3(H_2O)_2^{5+}$. Наиболее важные длины связей координационного полиэдра (Å): Dy1-O5 2,313(3), Dy1-O1 2,399(3), Dy1-O2 2,420(3), Dy1-O4 2,431(3), Dy1-O3 2,434(3), Dy1-N6 2,476(4), Dy1-N2 2,504(4), Dy1-N1 2,566(4), Dy1-N5 2,582(4). б) фрагмент полимерной цепочки комплекса.

При облучении УФ-излучением с длиной волны 365 нм ионная люминесценция зарегистрирована только для комплексов неодима. При комнатной температуре наблюдаются полосы с максимумами при 880, 1058 и 1330 нм, отвечающие электронным переходам ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ ($J = 9/2, 11/2, 13/2$) (рисунок 5.13). Наиболее интенсивной является полоса СЧП при 1058 нм. Интенсивность люминесценции комплекса с диметиленовым спейсером на 20% выше монометиленового аналога. При охлаждении до температуры 77 К интенсивность излучения возрастает в 6,9-7,2 раза, что, очевидно, связано с уменьшением интенсивности колебаний ОН-осцилляторов координированных молекул воды. Однако квантовый выход остается очень низким $Q < 0,01\%$. Для комплексов диспрозия люминесценция не наблюдается даже при температуре жидкого азота. Очевидно, причина этого заключается в более низком расположении триплетного уровня (E_t) амидразона по сравнению с излучающим уровнем лантанидов. Для оценки положения триплетного уровня амидразонов был записан спектр фосфоресценции замороженного раствора эквимолярной смеси $Gd(NO_3)_3/(H_2L24)$ и $Gd(NO_3)_3/(H_2L25)$ в метаноле. Низкая интенсивность излучения позволяет определить лишь приблизительное значение $E_t \approx 16000 \text{ см}^{-1}$. Такая величина энергии триплетного уровня не позволяет реализоваться переносу энергии от амидразона к металлу, что объясняет отсутствие люминесценции комплексов диспрозия.

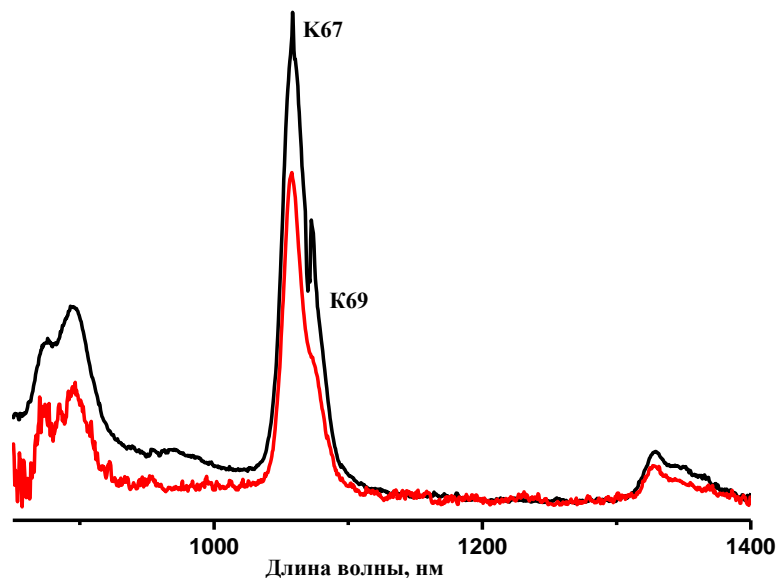


Рисунок. 5.13. Спектр фотолюминесценции комплексов **K67** и **K69** при 77 К.

Координационные соединения диспрозия и ряда других лантанидов вызывают пристальное внимание исследователей как основа молекулярных магнитов за счет сильной магнитной анизотропии данных ионов [338]. Несмотря на то, что единого мнения на счет роли обменного взаимодействия на реализацию молекулярного магнетизма в литературе нет, считается, что комбинация интенсивного обмена и магнитной анизотропии является оптимальным условием для реализации молекулярного магнетизма. Поэтому для оценки возможности использования исследуемых комплексов диспрозия в качестве молекулярных магнитов была исследована температурная зависимость магнитной восприимчивости для комплексов **K67** и **K69**. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для комплекса **K67** представлена на рисунке 5.14. Величина $\mu_{эфф.}$ при комнатной температуре для **K67** (10,3 М.Б.) и **K69** (10,2 М.Б.) практически постоянна до 100 К и снижается до 8,4 и 6,3 М.Б. при понижении температуры до 2 К. Это может быть вызвано уменьшением термической заселенности возбужденных Штарковских подуровней основного состояния катиона диспрозия. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости комплексов следует закону Кюри-Вейса с параметрами $C = 26,27 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\theta = -4,05 \text{ К}$ для **K67** и $C = 13,37 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\theta = -3,40 \text{ К}$ для **K69**.

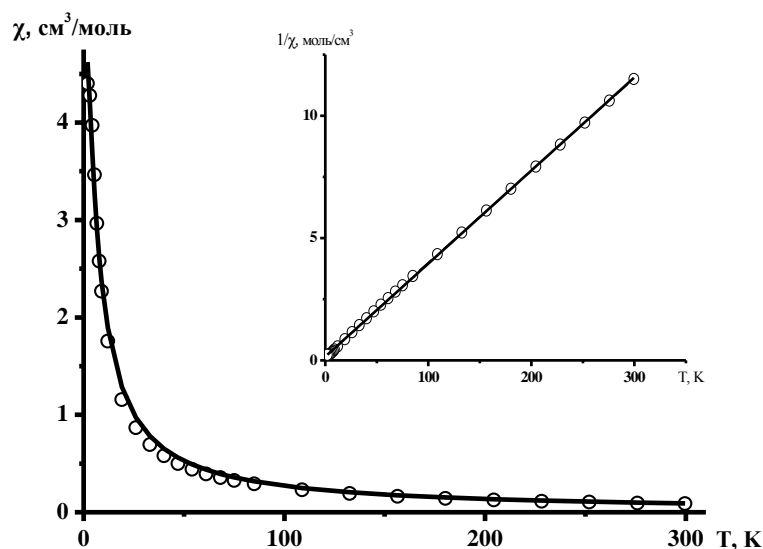


Рисунок 5.14. Температурная зависимость магнитной восприимчивости комплекса **K67**.

Теоретическое моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости было выполнено в рамках приближенной модели, учитывающей расщепление основного состояния на m_j подуровней ($H = DJ_z^2$) в кристаллическом поле аксиальной симметрии с использованием уравнения (5.4) [337].

$$\chi_{Dy} = \frac{N\beta^2 g^2}{4kT} \times \frac{225e^{-225x} + 169e^{-169x} + 121e^{-121x} + 81e^{-81x} + 49e^{-49x} + 25e^{-25x} + 9e^{-9x} + e^{-x}}{e^{-225x} + e^{-169x} + e^{-121x} + e^{-81x} + e^{-49x} + e^{-25x} + e^{-9x} + e^{-x}} \quad (5.4)$$

где $x = D/4kT$, D - параметр расщепления в нулевом поле. Остальные обозначения имеют обычные значения.

Использование g -фактора, как варьируемого параметра, приводит к следующим результатам: для **K67** $g = 1,318(17)$, $D = 0,196(1)$, $zJ' = 0,023(9)$ см⁻¹ и для **K69** $g = 1,277(17)$, $D = 0,024(1)$, $zJ' = 0,40(4)$ см⁻¹. Таким образом, исследуемые соединения демонстрируют реализацию слабых обменных взаимодействий между парамагнитными центрами. Комплекс **K67**, имеющий большее значение D , может быть рекомендован для дальнейших исследований молекулярного магнетизма.

5.5 Строение и свойства комплексов Dy(III), Tb(III) и Gd(III) с бисоксалилпиколиламидразоном

Использование спейсерированных биспиколиламидразонов позволяет получать биядерные комплексы как 3d-, так и 4f-металлов. Однако для решения задач, связанных с получением соединений, проявляющих молекулярный магнетизм, желательнее получение полиядерных кластеров [338, 339]. Перспективной матрицей для синтеза полиядерных комплексов лантанидов является бисоксалилпиколиламидразон, не содержащий конформационно-подвижных мостиковых групп. Следует отметить, что соединения Mn(II), Co(II)/(III), Fe(II)/(III), Ni(II) и Cu(II) были описаны ранее [340]. Установлено, что **H₂L23** в таких комплексах выступает как гексадентатно-мостиковый, бинуклеирующий лиганд с образованием тетраядерных комплексов. При этом координационные соединения лантанидов с данным амидразоном в литературе не описаны.

Взаимодействие эквимольных количеств нитратов диспрозия(III), тербия(III) и гадолиния(III) с **H₂L23** в среде метанола приводит к образованию ком-

плексов, имеющих по данным элементного анализа, состав $[\text{Ln}_4(\text{HL23})_4(\text{H}_2\text{L23})_2(\text{NO}_3)_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{Solv}$ (Solv – метанол или вода). По данным РФА комплексы изоструктурны, хоть и отличаются сольватным составом.

Строение комплексов диспрозия(III) и тербия(III) установлено рентгеноструктурным анализом. Реакция комплексообразования приводит к самоорганизации четырёх ионов лантанида и шести молекул/ионов бисоксалилпиколиламидразон в тетраядерный комплекс. Молекулярная структура четырехядерного катиона **K65** представлена на рисунке 5.15. Значения длин связей координационных полиэдров представлены в таблице 5.2.

Каждый ион диспрозия координирован двумя атомами азота и одним атомом кислорода (последний проявляет мостиковую μ_2 -функцию) с образованием двух хелатных циклов, двумя атомами кислорода от одной и по одному атому кислорода от двух других молекул амидразона. Координационное число дополняется до девяти за счет присоединения нитрат-аниона. Длины связей Dy-O варьируют в пределах 2,332-2,414 Å для молекулы амидразона и 2,507-2,516 Å для координированного нитрат аниона. Длина связи Dy-N3 (2,430 Å) с участием азометинового атома азота меньше аналогичной связи с атомом азота пиридинового кольца (2,531 Å). Аналогичные связи в комплексе тербия имеют немного большие значения, что согласуется с меньшим ионным радиусом катиона. Четырехядерный кластер имеет симметрию D_{4h} , при этом каждый ион лантанида соединен с двумя мостиковыми атомами кислорода. Кластер $\text{Ln}_4(\mu\text{-O})_8$ имеет симметрию C_2 вследствие различной ориентации в пространстве мостиковых циклов Ln_2O_2 . Расстояние между соседними атомами диспрозия составляет 3,981 Å, а для комплекса тербия – 3,994 Å. Мостиковые фрагменты Dy-O-Dy не равноценны и характеризуются углами 115,95 и 110,21°.

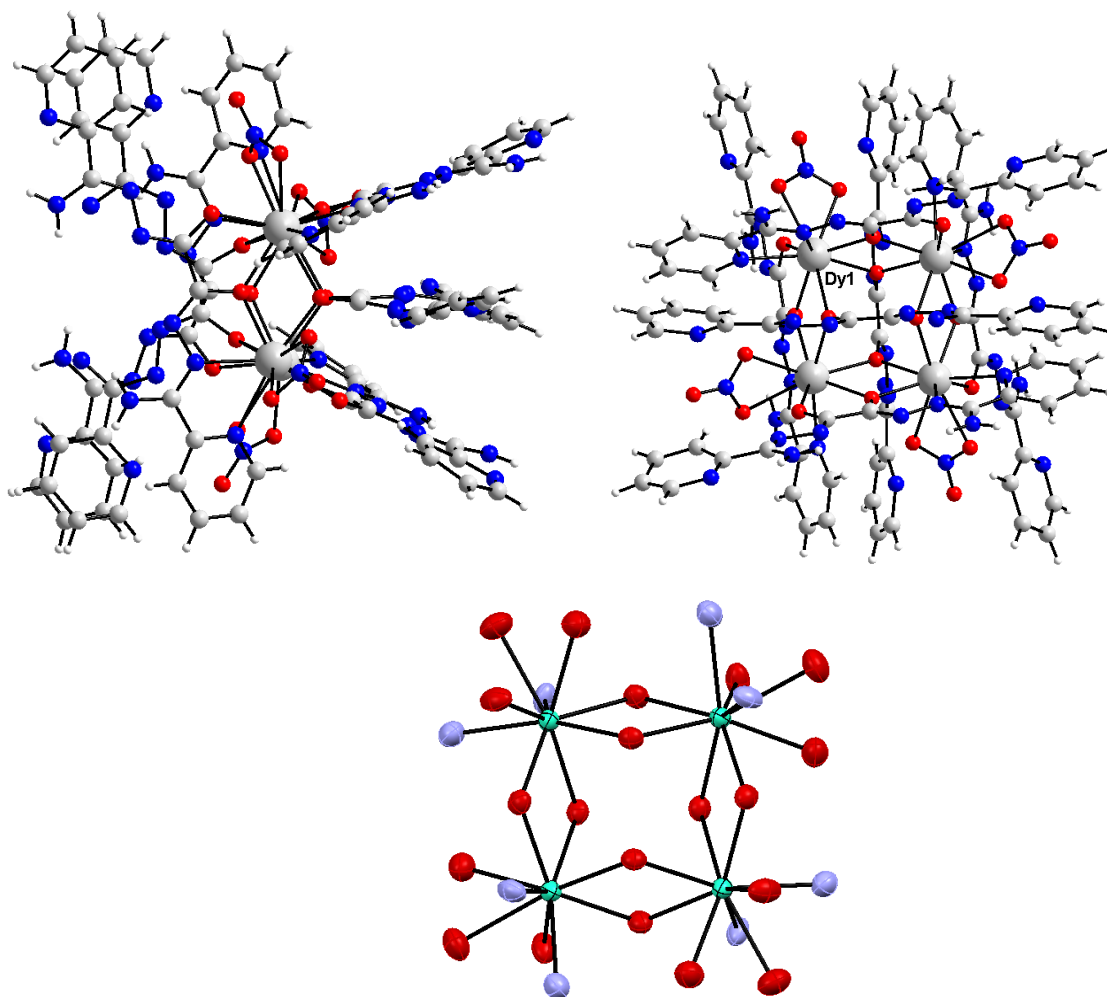


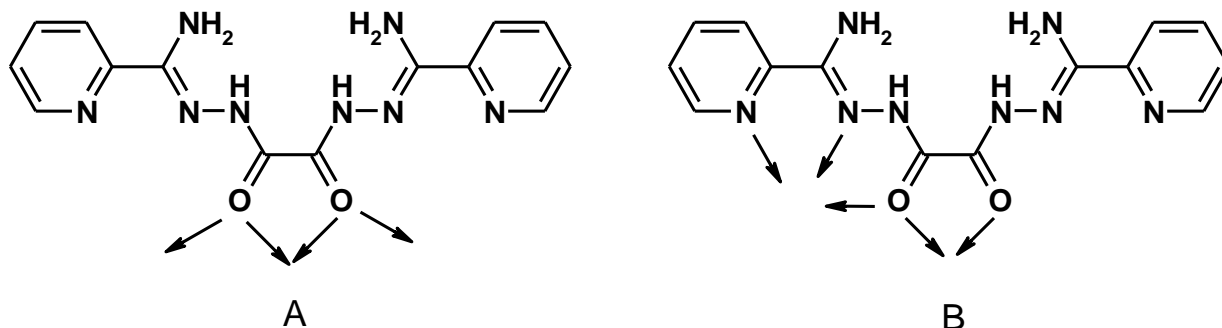
Рисунок 5.15. Структура комплексного катиона $[Dy_4(HL23)_4(H_2L23)_2(NO_3)_4]$ (вверху) и металлостава $Dy_4(\mu-O)_8$.

Таблица 5.2.

Значение длин координационных связей комплексов $[Ln(HL27)(L27)H_2O] \cdot 6H_2O$.

| $[Dy_4(HL23)_4(H_2L23)_2(NO_3)_4]$ | | $[Tb_4(HL23)_4(H_2L23)_2(NO_3)_4]$ | |
|------------------------------------|----------|------------------------------------|-----------|
| Связь | d, Å | Связь | d, Å |
| Dy1-O1 | 2,332(5) | Tb1-O2 | 2,339(6) |
| Dy1-O1 | 2,364(5) | Tb1-O2 | 2,374(6) |
| Dy1-O2 | 2,367(6) | Tb1-O3 | 2,389(7) |
| Dy1-O3 | 2,414(5) | Tb1-O1 | 2,422(7) |
| Dy1-N3 | 2,430(7) | Tb1-N7 | 2,440(9) |
| Dy1-O3 | 2,440(5) | Tb1-O1 | 2,451(6) |
| Dy1-O5 | 2,507(6) | Tb1-N5 | 2,514(10) |
| Dy1-O4 | 2,516(6) | Tb1-O6 | 2,517(8) |
| Dy1-N1 | 2,531(8) | Tb1-O5 | 2,526(9) |
| Dy1-N15 | 2,919(8) | Tb1-N13 | 2,942(12) |

Над и под плоскостью металлоостова расположены группы из трех практически параллельных лигандов, координированных различными способами - 2.1₁₂2₁₂ (A) и 2.1₁₂3₁₂4₂ (B), представленным на схеме.



Интересно, что координация по способу A не сопровождается образованием хелатных циклов, хотя такая возможность у лиганда есть. Хелатообразующий амидразонный фрагмент **H₂L23** координирован в имидольной депротонированной форме, о чем свидетельствует большая, по сравнению с двойной, длина связи C-O (1,309 Å) и меньшая по сравнению с одинарной длина связи C-N (1,270 Å). Полости кристаллической решетки заполнены нитрат-анионами и молекулами растворителя (метанол или вода), вовлеченные вместе с комплексом в систему водородных связей.

Температурная зависимость магнитных свойств тетраэдерного комплекса гадолиния представлена на рисунке 5.16.

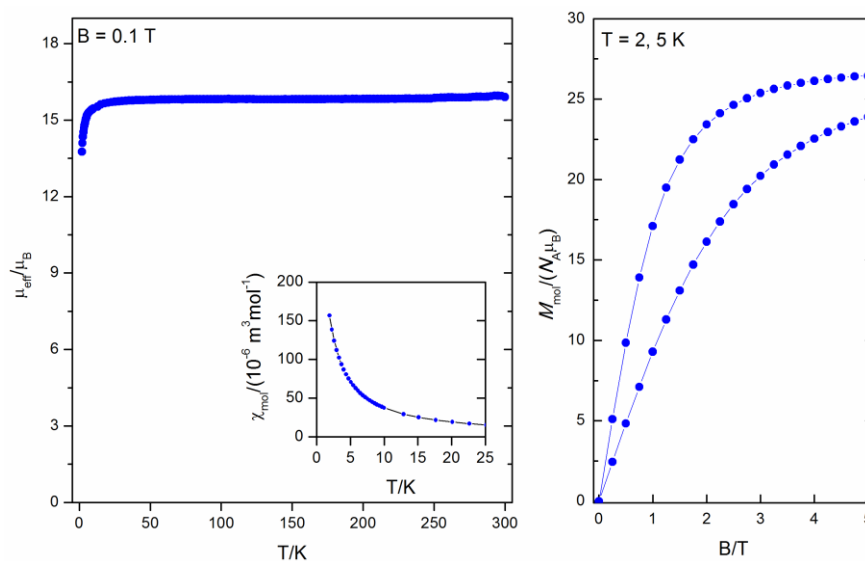


Рисунок 5.16. Температурная зависимость эффективного момента (слева) и намагниченности (справа) для комплекса **K72**.

Значение магнитного момента для комплекса **K72** при комнатной температуре составляет 15,7 М.Б., что близко к ожидаемому значению для четырёх невзаимодействующих ионов Gd(III) ($S = 7/2$, $L = 0$, $^8S_{7/2}$, $g = 2,0$). Охлаждение образца до температуры ниже 20 К приводит к уменьшению эффективного магнитного момента в результате антиферромагнитного взаимодействия. Параметры обменного взаимодействия были определены путем решения спинового гамильтониана следующего вида

$$H_{ex} = -2J\{S_1 \cdot S_2 + S_2 \cdot S_3 + S_3 \cdot S_4 + S_1 \cdot S_4\} \quad (5.5.)$$

Наилучшее приближение было получено для следующих параметров: $g = 1,997$, $-2J = 0,0417 \text{ см}^{-1}$. Низкое значение обменного параметра в целом типично для полиядерных комплексов гадолиния [341].

Для комплексов тербия и диспрозия значение $\mu_{\text{эфф}}$ при комнатной температуре составляет 19,48 и 20,88 М.Б., что хорошо согласуется с теоретическим значением (21,29 М.Б.) для четырёх невзаимодействующих ионов тербия ($S = 3$, $L = 3$, 7F_6 , $g = 3/2$) и диспрозия ($S = 5/2$, $L = 5$, $^6H_{15/2}$, $g = 4/3$) соответственно. Значение магнитного момента плавно уменьшается при охлаждении до 50 К, а затем происходит резкое уменьшение $\mu_{\text{эфф}}$ до 11,26 и 16,62 М.Б. при охлаждении до 2 К. Подобное поведение в случае рассматриваемых комплексов, по-видимому, является не только результатом антиферромагнитного взаимодействия, но и теплового уменьшения заселенности Штарковских подуровней и значительной магнитной анизотропии. Последнее является необходимым условием реализации молекулярного магнетизма [338]. Для подтверждения реализации таких свойств были исследованы свойства комплексов тербия и диспрозия в АС режиме. Для комплекса тербия мнимая часть магнитной восприимчивости (χ_{imag}) не регистрировалась даже при статичном поле. Такое поведение может быть связано с квантовым туннелированием намагниченности (QTM), которая часто реализуется для многоядерных комплексов лантанидов с четным спином. Поскольку ион диспрозия характеризуется дробным значением спина, для комплекса **K65** можно было ожидать реализацию релаксации намагниченности, что было подтверждено экспериментально. Для действительной и мнимой компонент магнитной восприимчивости комплекса диспрозия была обнаружена зависимость от частоты осциллирующего поля (Рисунок

5.16). Этот факт свидетельствует о реализации релаксационного процесса, что позволяет отнести комплекс **K65** к классу молекулярных магнитов.

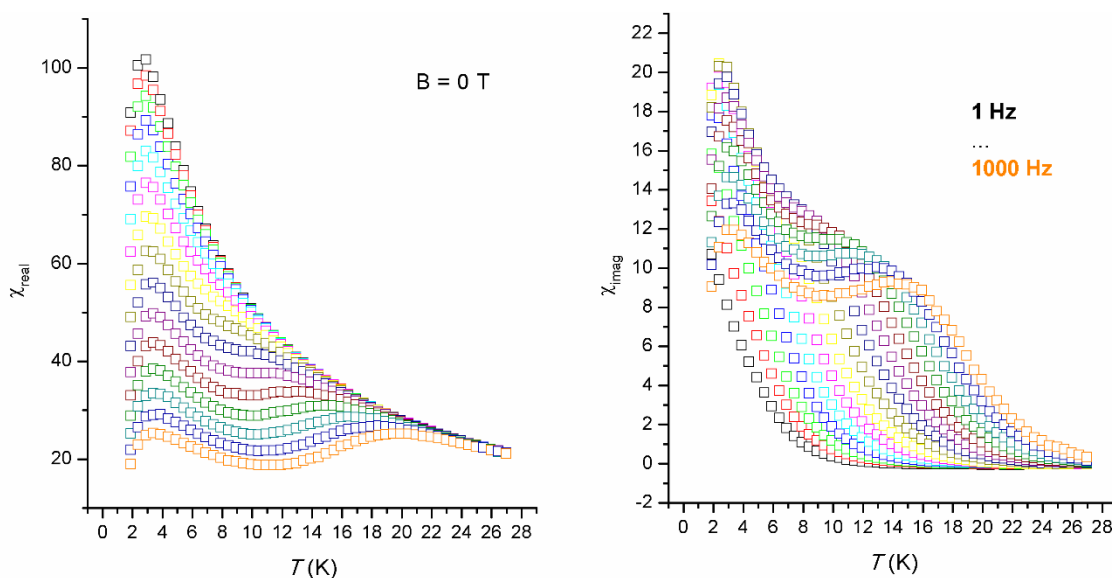


Рисунок 5.17. Температурная зависимость действительной и мнимой частей магнитной восприимчивости в осциллирующем магнитном поле.

Анализ полученных данных позволил рассчитать значение времени релаксации намагниченности и высоту энергетического барьера соответственно: $4,03 \cdot 10^{-8}$ с и 33 К.

5.6 Краткие выводы к главе 5

1. Синтезирован новый класс спейсерных лигандов на основе биспиколилмидразонов дикарбоновых кислот (от щавелевой до глутаровой). Исследовано комплексообразование указанных лигандов с солями меди(II), железа(II) и лантанидов.
2. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что амидразоны с алифатическим спейсером выступают в роли дитопных лигандов, связывая ионы металлов двойным полиметиленовым мостиком. Для комплексов лантанидов на основе биспиколилмидразона щавелевой кислоты обнаружено явление самосборки четырехядерных 2 x 2 структур.

3. Изучено магнитное поведение синтезированных комплексов 3d-металлов.

Было установлено, что:

- Для соединений меди(II), несмотря на большое расстояние между парамагнитными центрами, реализуются антиферромагнитные обменные взаимодействия, регистрируемые методами магнетохимии и ЭПР-спектроскопии.
- Для комплексов железа(II) обнаружен частичный спиновой переход, степень которого увеличивается с ростом длины спейсера.

4. Изучена магнетохимия комплексов диспрозия с биспиколиламидами.

Установлено, что четырехядерный комплекс диспрозия с биспиколилмидразоном щавелевой кислоты проявляет свойства молекулярного магнита.

ГЛАВА 6.

**Координационные соединения 3d-металлов
с бис(пиридинтриазолил)алканами**

Координационные соединения 3d-металлов со спейсерированными гетероциклами являются объектами исследования ряда работ [72-76, 342-347]. Было установлено, что в случае жестких мостиковых фрагментов полученные комплексы имеют жесткую каркасную структуру с порами значительных размеров. В случае конформационно-подвижного алифатического спейсера в лигандах строение целевых соединений зачастую непредсказуемо и определяется множеством факторов, среди которых природа центрального атома, дентатность и хелатирующие возможности лиганда, соотношение регентов и природа внешнесферного аниона. Интересные результаты были получены группой М. Варда, изучающего координационное поведение спейсерированных пиридилпиразолилалканов [72-76]. Была изучена широкая серия комплексов переходных металлов с данными лигандами, установлены факторы, определяющие строение конечных продуктов, и предложены пути целенаправленного синтеза полиядерных комплексов. Было показано, что в зависимости от природы металла и типа мостиковой группы, соединяющей пиридилпиразольные фрагменты могут быть получены моноядерные ML , ML_2 , геликатно-биядерные комплексы M_2L_2 , а также кластеры с геометрией тетраэдра M_4L_6 , тригональной призмы M_6L_9 , куба M_8L_{12} , усеченного тетраэдра $M_{12}L_{18}$ и четырехшапочного усеченного тетраэдра $M_{16}L_{24}$. Были выполнены немногочисленные работы для спейсерированных пиридилтетразолов [348] и пиридил-1,2,3-триазолилалканов [349]. При этом к началу наших исследований в литературе не было публикаций, посвященных исследованию полиядерных координационных соединений 3d-металлов на основе бис(пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)алканов. Спейсерированные пиридилтриазолы (СТ) потенциально имеют более широкие координационные возможности, благодаря наличию «кислого» протона в гетероцикле. Данный факт в совокупности с возможностью альтернативной координации триазольного кольца позволяют получать новые полиядерные кластеры без использования сольвотермальных условий. Основной задачей исследования, результаты которого описаны в настоящем разделе, является изучение координационных возможностей спейсери-

рованных пиридилтриазолов, в первую очередь, как матриц для синтеза полиядерных комплексов 3d-металлов.

6.1 Синтез и строение бис(пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)алканов

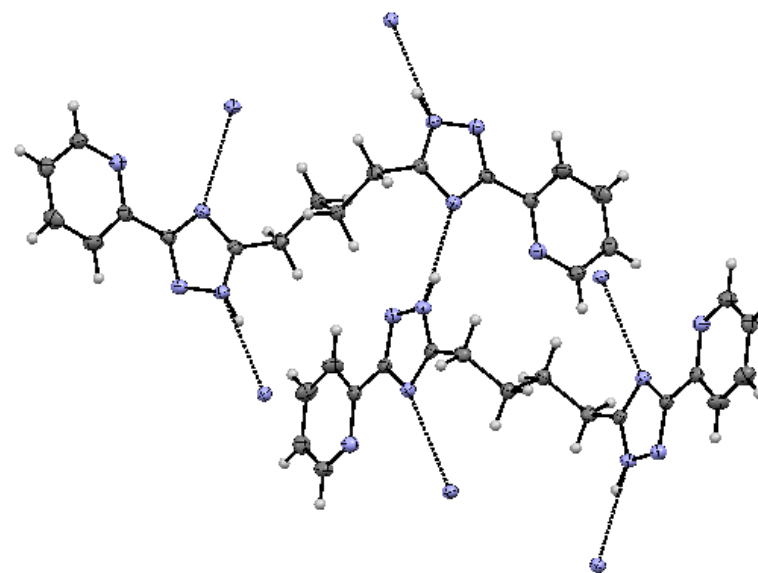
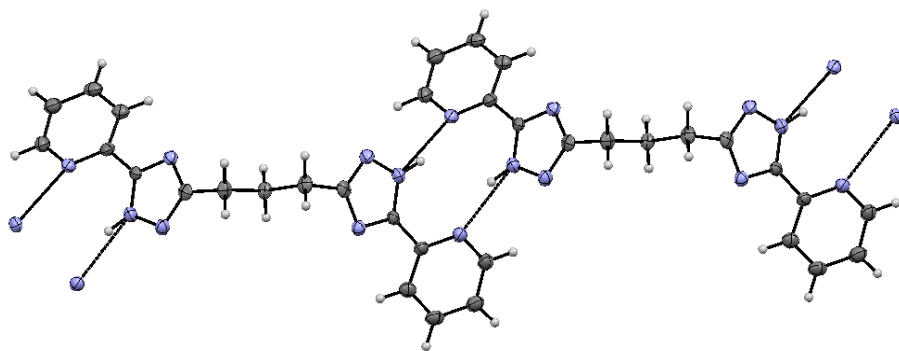
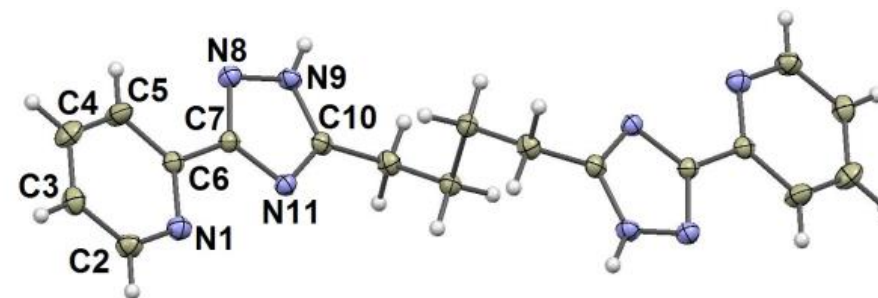
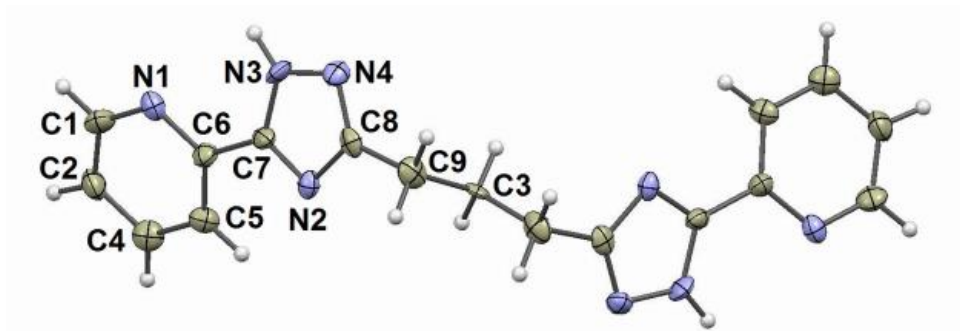
Описанные в предыдущей главе биспиколиламидразоны алифатических дикарбоновых кислот являются удобными прекурсорами для получения целевых спейсерированных пиридилтриазолов. Известно, что для замыкания пятичленного триазольного кольца эффективной методикой является нагревание соответствующих амидразонов выше температуры плавления [350]. Эта методика была использована нами для получения спейсерированных амидразонов на ранних этапах исследования. Было установлено, что плавление на воздухе сопровождается осмолением и целевой плав содержит значительное количество примеси. С целью предотвращения окисления была выполнена реакция циклизации за счет плавления в атмосфере аргона. Продукт реакции представлял практически чистый спейсерированный триазол, выход реакции близок к количественному. Однако существенным недостатком метода является очень медленное растворение целевого продукта в спиртах, что затрудняет его очистку и проведение реакции комплексообразования.

Альтернативным методом замыкания пиколиламидразонного фрагмента в триазольное кольцо является нагревание амидразонов в высококипящих растворителях: этиленгликоль, глицерин, бутанол-1 [240]. В случае исследуемых триазолов наиболее эффективным оказалось кипячение спейсерированных амидразонов в этиленгликоле в течение 3 часов, что приводило к получению чистых бис(5-пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)алканов **H₂L27-H₂L31** с выходом 50-70 %.

Соединения **H₂L27-H₂L31** охарактеризованы ИК- и ¹H-ЯМР-спектрами. В ИК спектрах СТ содержатся полосы, характерные для функциональных групп. В области 1601-1596 см⁻¹ и 1573-1541 см⁻¹ регистрируются полосы валентных колебаний пиридинных и триазольных колец соответственно. Уширенная полоса валентных колебаний связи N-H при 3342-3451 см⁻¹ свидетельствует о наличии водородных связей с участием этих атомов. Сигналы протонов пиридинового и пиридинового колец находятся в диапазоне 7,43-8,66 м.д., алифатического мостика – 1,78-4,26 м.д. Кислые протоны дают уширенный сигнал при 14,15-14,43 м.д.

Кристаллическое и молекулярное строение **H₂L₂₉** и **H₂L₃₀** было установлено по данным РСтА. Молекула **H₂L₂₉** (Рисунок 6.1 а.) аксиально симметрична, ось симметрии второго порядка проходит через атом С₉ и делит угол НС₉Н пополам. Молекула имеет *cisoid* геометрию с пиридилтриазольными фрагментами, расположенными на максимальном удалении друг от друга. Гетероциклические фрагменты повернуты друг относительно друга на угол 17,81(2)° и 18,30(2)°. Кислый атом водорода локализован на атоме N₂. Параметры связи и валентные углы имеют значения, типичные для органических соединений. Формирование кристаллической решетки осуществляется за счет образования водородных связей между атомом азота N₂H триазольного кольца и N₁ пиридинового. Такое взаимодействие приводит к образованию 1D-полимерных цепей.

Строение молекулы 1,4-бис(5-пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)бутана представлено на рисунке 6.1 б. Хелатирующие фрагменты **H₂L₃₀** расположены в *transoid* конфигурации по отношению к тетраметиленовому спейсеру. Ось симметрии второго порядка, проходящая через середину связи С₁₃-С₁₃, обеспечивает структурную эквивалентность пиридилтриазольных фрагментов. Последние расположены практически в одной плоскости, угол между плоскостями соответствующих гетероциклов составляет 3.21°. В отличие от **H₂L₂₉**, кислый протон локализован на атоме N₉ триазольного кольца. Это приводит к образованию водородных связей в кристалле между атомами азота триазольного цикла и образованию трехмерной супрамолекулярной структуры.



А

Б

Рисунок 6.1. Структура молекулы и фрагмент кристаллической решетки для 1,3-бис(5-пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)пропана (А) и 1,4-бис(5-пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)бутана (Б).

6.2 Структура координационных соединений меди(II) и кобальта(II) с молекулярной формой спейсерированных пиридилтриазолов

При взаимодействии бис(пиридин-2-ил)-(1,2,4-триазол-3-ил)алканов с хлоридом меди(II), перхлоратом меди(II) и нитратом кобальта(II) в водно-спиртовых растворах были выделены координационные соединения катионного типа $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L27})(\text{ClO}_4)_8 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{L27})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_8 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L28})(\text{ClO}_4)_2]$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L28-30})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Все полученные комплексы содержат в своем составе нейтральные молекулы спейсерированных триазолов. Состав соединений установлен по данным элементного и термогравиметрического анализа. Согласно последнему удаление молекулы метанола, входящей в состав комплекса $\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L27})(\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, происходит при температуре 55-65 °С и не сопровождается заметным тепловым эффектом. Молекулы воды удаляются при температуре выше 110 °С, однако полная дегидратация не происходит до начала взрывообразного разложения комплекса. Молекулы воды, входящие в состав соединений $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L28-30})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, удаляются в интервале температур 105-165 °С и в случае **K72** сопровождаются эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 120 °С. Нагревание до температур 320-340 °С приводит к термическому разложению комплексов, а дальнейшее повышение температуры до 460-490 °С – началу выгоранию органического остатка.

В ИК-спектрах соединений $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L28-30})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ содержатся полосы, отвечающие валентным колебаниям пиридилных колец при 1615-1609 cm^{-1} и смещенные в длинноволновую область относительно свободных лигандов. Полоса колебаний системы $\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$ триазольного цикла практически не смещается, что указывает на координацию гетероцикла через аминный атом азота. Следует отметить, что аналогичная полоса для комплекса $\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L27})(\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ расщепляется на две компоненты, что, очевидно, связано с различным способом координации триазольного кольца. Интенсивная полоса валентных колебаний внешнего перхлорат аниона комплекса **K72** при 1092-1104 cm^{-1} расщепляется на несколько компонент, что является результатом включения ClO_4^- в систему водородных связей.

Спектры диффузного отражения **K75-K77** в области d-d переходов содержат широкую полосу при 711-755 нм, что характерно, для азотного окружения пентакоординированного иона меди. Спектры ЭПР замороженных растворов комплексов **K75-K77** имеют вид, типичный для моноядерных комплексов меди(II) и содержат СТС из четырех линий ($g = 2,05$; $A = 150-160$ Э). Напротив, спектр ЭПР раствора соединения **K72** представляет собой широкую полосу без признаков СТС, что указывает на наличие обменно-связанных ионов меди в структуре комплекса [316, 317].

Молекулярное и кристаллическое строение всех рассматриваемых комплексов было установлено по данным РСА. Комплекс $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L28})(\text{ClO}_4)_2]$ имеет моноядерное строение (Рисунок 6.2.). Интересной особенностью данного комплекса является координация перхлорат-анионов ионом меди(II). Координационная сфера центрального атома построена по типу 4+2 координации и имеет геометрию квадратной бипирамиды.

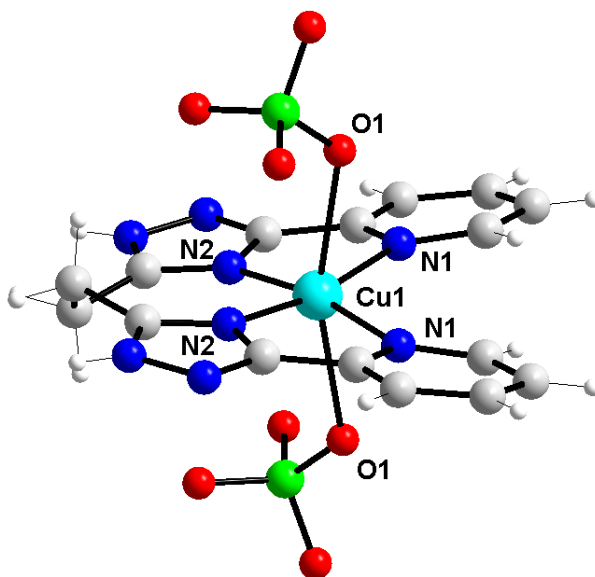


Рисунок 6.2. Строение комплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L28})(\text{ClO}_4)_2]$. Значение наиболее важных длин связей (Å) валентных углов ($^\circ$): Cu1-N2 1,968, Cu1-N1 2,058, Cu1-O1 2,520; N2-Cu1-N2 92,41, N2-Cu1-N1 169,60, N2-Cu1-N1 81,63, N1-Cu1-N1 105,48, O1-Cu1-O1 163,4, N2-Cu1-O1 89,66, N1-Cu1-O1 86,68.

Основание пирамиды образовано донорными атомами тетрадентатно-координированного триазола **H₂L28** (наибольшее отклонение атомов от плоскости основания не превышает 0,151 Å), в аксиальных позициях находятся атомы кислорода монодентатных перхлорат-анионов. Кристаллическая решетка стабили-

зируется водородными связями и невалентным стэкинг-взаимодействием между пиридильными кольцами соседних молекул ($d = 3,691 \text{ \AA}$).

Замена противоиона на хлорид-анион приводит к изменению в геометрии координационного полиэдра. Согласно данным РСТА комплексы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L28-30})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ имеют однотипное мооядерное строение. Низкое качество кристаллов соединения $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L28})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ не позволило достичь удовлетворительного значения R-фактора. Комплекс кристаллизуется в триклинной сингонии со следующими параметрами ячейки: $a = 7,2244(1) \text{ \AA}$, $b = 16,1267(3) \text{ \AA}$, $c = 18,0322(3) \text{ \AA}$, и $\alpha = 101,193(1)$, $\beta = 93,725(1)$, $\gamma = 101,572(1)^\circ$. В кристаллической ячейке расположены два неэквивалентных катиона $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L28})\text{Cl}]^+$ с различными длинами связи (рисунок 6.3.).

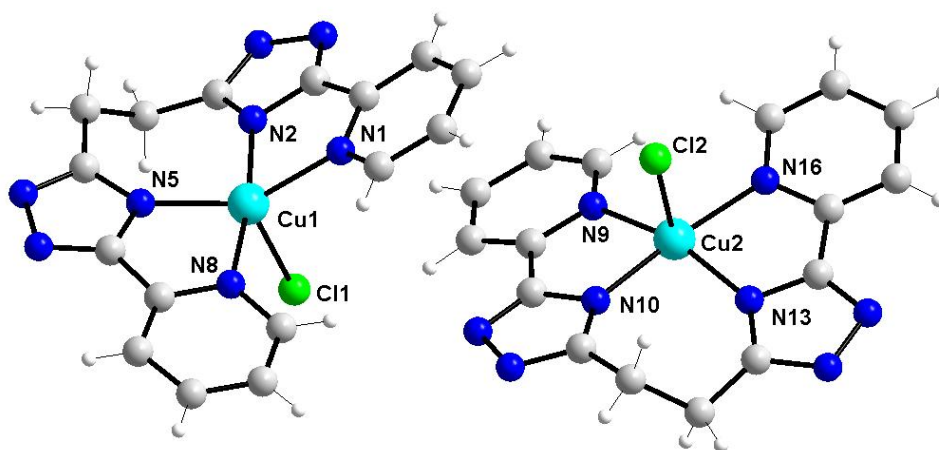


Рисунок 6.3. Строение комплексных катионов **K75**.

Координационный полиэдр первого комплексного катиона имеет геометрию, близкую к тетрагональной пирамиде с параметром Аддисона 0,1, в то время как для второго катиона значения параметра составляет 0,46 [351]. И в первом и во втором случаях основания пирамиды образованы атомами азота координированного триазола, а в вершине пирамиды находятся ионы хлора.

Строение соединения **K76** представлено на рисунке 6.4. Комплекс содержит в элементарной ячейке четыре кристаллографически независимые $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L28})\text{Cl}]^+$ единицы. Во всех случаях центральный атом меди(II) координирован по типу 4+1. Увеличение конформационной подвижности полиметиленового спейсера сказывается на геометрии координационного полиэдра, который в данном случае может

быть описан как искаженная тригональная бипирамида с атомами азота N2, N5, C11 в основании пирамиды и атомами N1, N6 в аксиальных позициях. Параметр Аддисона для четырех катионов варьируется в пределах 0,73-0,82. Бистриазол **H₂L29** координирован тетрадентатно через донорные атомы азота пиридинных колец (N1, N6) и аминные атомы азота триазольного цикла (N2, N5). Данный способ координации приводит к образованию восьмичленного цикла. Плоскости пиридинных и триазольных колец, участвующих в образовании хелатных циклов, практически планарны.

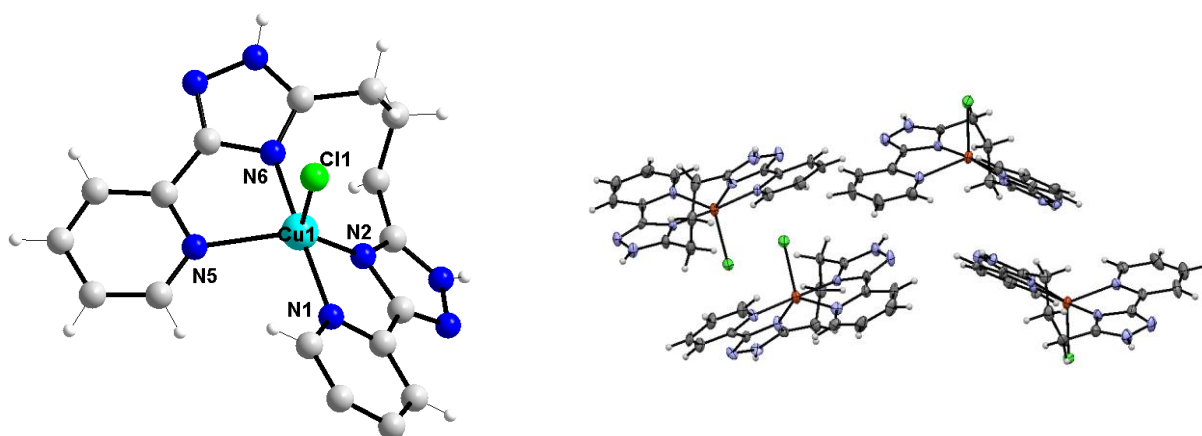


Рисунок 6.4. Структура комплекса **K76** (слева, один из четырех симметрично-независимых в качестве примера, справа фрагмент кристаллической решетки). Значение наиболее важных длин связей (Å) валентных углов (°): Cu1–N2 1,937(10), Cu1–N6 1,969(8), Cu1–N1 2,040(8), Cu1–N5 2,202(8), Cu1–Cl1 2,305(3), Cu2–N6A 1,949(9), Cu2–N2A 2,005(8), Cu2–N1A 2,029(9), Cu2–N5A 2,200(9), Cu2–Cl2 2,319(3), Cu3–N2B 1,975(9), Cu3–N5B 2,009(8), Cu3–N6B 2,018(8), Cu3–N1B 2,183(9), Cu3–Cl3 2,332(3), Cu4–N2C 1,941(8), Cu4–N6C 1,997(9), Cu4–N5C 2,020(8), Cu4–N1C 2,182(8), Cu4–Cl4 2,335(3), N5–Cu1–N2 125,3(4), N1–Cu1–N6 174,5(4), N6C–Cu4–N1C 131,6(4), N5C–Cu4–N2C 177,0(4), N1A–Cu2–N6A 173,7(4), N2A–Cu2–N5A 129,8(4), N5B–Cu3–N2B 175,7(4), N6B–Cu3–N1B 131,6(3).

В элементарной ячейке четыре симметрично-независимых комплексных катиона состава $[\text{CuH}_2\text{L29Cl}]^+$, образуют две центросимметричные пары, причем одна пара упакована по типу голова к голове (A) (расстояние Cu–Cu 5,437 Å), а другая хвост к хвосту (B) (расстояние Cu–Cu 6,846 Å) (рисунок 6.4). Четыре внешнесферных анионов хлора занимают восемь позиций с заселенностью $\sim 0,5$. Аналогичные длины связей Cu–N в каждом из катионных комплексов сопоставимы друг с другом, однако следует отметить неравноценность длин связей Cu–N_{py}, которая изменяется от 2,182-2,201 Å (Cu–N6) до 2,017-2,038 Å (Cu–N1). Интересным фактом яв-

ляется значительная асимметрия длин связи C-N в тризольных циклах димеров А и В. Подобная ситуация может быть связана с наличием подвижного атома водорода в тризольном кольце, который за счет межмолекулярных водородных связей может быть заметно делокализован по всем частицам кристаллической решетки, что приводит к образованию четырех изомерных молекул с разными параметрами связи.

Принципиального изменения способа координации лиганда в случае комплекса **K77** не наблюдается (рисунок 6.5). Наиболее существенным является дальнейший переход геометрии координационного полиэдра от тетрагональной пирамиды к тригональной бипирамиде при увеличении длины спейсера. Значение параметра Аддисона для комплексных катионов $[\text{CuH}_2\text{L30Cl}]^+$ варьирует в пределах 0,82-0,96.

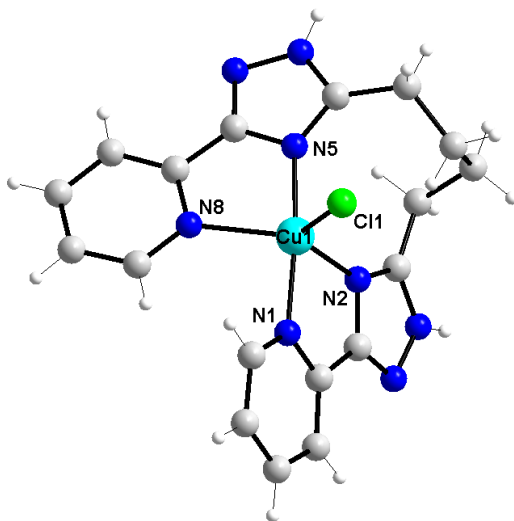


Рисунок 6.5. Строение комплекса **K77**. Значение наиболее важных длин связей (Å) валентных углов ($^\circ$): Cu1–N5 1,979(2), Cu1–N1 2,011(2), Cu1–N2 2,084(2), Cu1–N8 2,164(2), Cu1–Cl1 2,3178(7), N1–Cu1–N5 169,82(8), N2–Cu1–N8 120,80(8), N13–Cu2–N9 169,71(8), N10–Cu2–N16 112,40(8).

В отличие от соединений с **K74-K77** наличие более короткого спейсера в **H₂L27** приводит к принципиально другому способу организации комплексного катиона. Элементарная ячейка $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L27})_4][\text{ClO}_4]_8 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержит четыре макроциклических конформационно жестких тетрадерных комплексных катиона, которые не проявляют собственной симметрии выше C_1 . Комплекс **K72** построен из четырех одинаковых фрагментов, в каждом из которых пентакоординированный ион меди находится в полноазотном окружении (рисунок 6.6). Координационная

сфера центральных атомов образована тремя атомами азота от одной молекулы СТ и двумя от другой. Каждый из ионов меди находится в центре квадратной пирамиды ($\tau = 0,01-0,07$) с атомом азота пиридинового кольца в вершине пирамиды. Катионы Cu(II) попарно связываются четырьмя мостиковыми молекулами **H₂L27** по типу «голова к хвосту», образуя макроцикл с металлоостовом Cu₄N₈ U-образной формы. Расстояние медь...медь варьирует в пределах 3,931-3,980 Å, что типично для N1,N2-мостиковых триазольных комплексов.

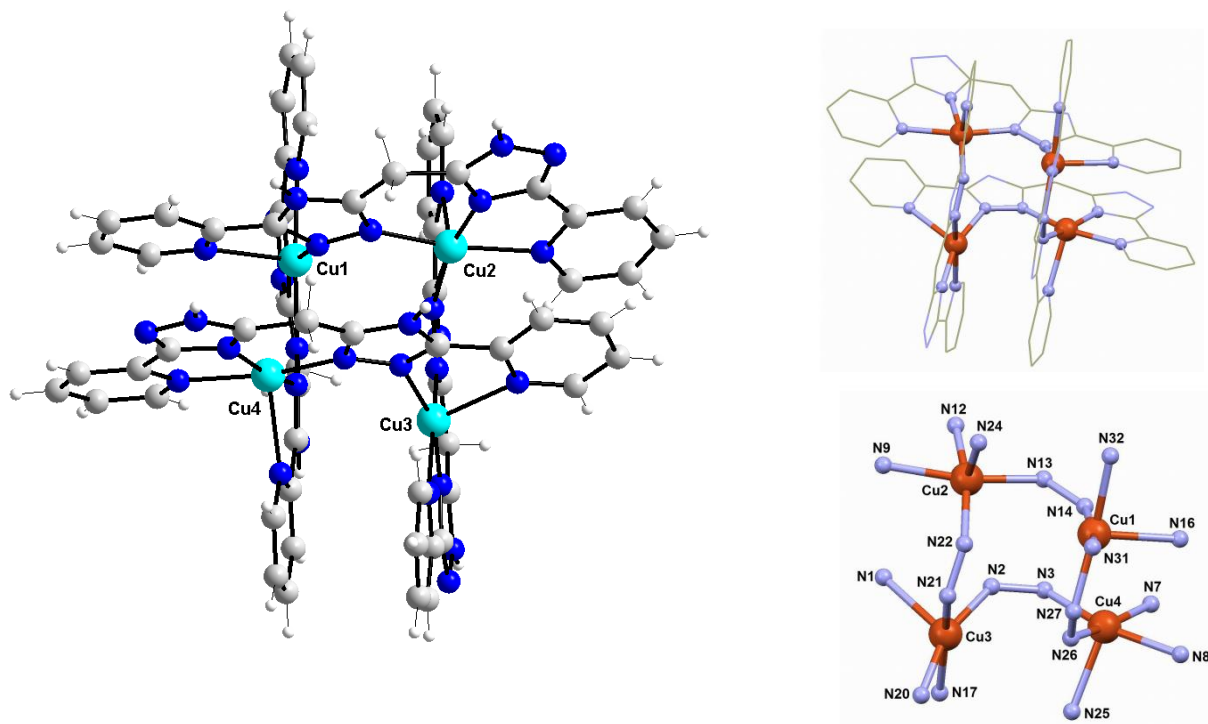


Рисунок 6.6. Строение катиона $[Cu_4(H_2L27)_4]^{8+}$ комплекса **K72** (слева общий вид катиона, справа строение тетраядерного металлоостова). Значение наиболее важных длин связей (Å) валентных углов ($^\circ$): Cu1–N31 1,916(7), Cu1–N14 1,980(7), Cu1–N27 2,007(7), Cu1–N32 2,129(7), Cu1–N16 2,284(7), Cu2–N12 1,920(7), Cu2–N22 1,985(7), Cu2–N13 1,996(7), Cu2–N9 2,110(8), Cu2–N24 2,292(8), Cu3–N20 1,914(7), Cu3–N2 1,993(7), Cu3–N21 2,006(8), Cu3–N17 2,141(8), Cu3–N1 2,317(8), Cu4–N7 1,923(7), Cu4–N26 1,989(7), Cu4–N3 2,027(7), Cu4–N8 2,122(7), Cu4–N25 2,263(7), N8–Cu4–N3 164,4(3), N26–Cu4–N7 163,7(3), N17–Cu3–N21 164,8(3), N20–Cu3–N2 161,0(3), N22–Cu2–N12 166,2(3), N9–Cu2–N13 164,8(3), N14–Cu1–N31 166,6(3), N32–Cu1–N27 164,5(3).

Два хелатирующих фрагмента одной молекулы **H₂L27** координированы неэквивалентно с образованием ди- и тридентатных хелатных узлов соответственно. Тридентатный фрагмент кроме пиридинового атома азота образован аминным атомом азота первого триазольного кольца молекулы бис((пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)метана и гидразинным второго. Бидентатный фрагмент образован за

счет пиридинового цикла и гидразинного атома азота триазола, выполняющего μ_2 -N1, N2 мостиковую функцию. Интересно отметить, что мостиковая функция триазольного фрагмента реализуется для протонированной формы, что наблюдается крайне редко [11]. Четыре молекулы **H₂L27** связаны с металлоостовом попарно над и под среднеквадратичной плоскостью последнего, образуя решетчатую структуру 2x2. Кристаллическая решетка комплекса стабилизирована широкой сетью водородных связей с участием как донорных атомов комплексного катиона, так и внешнесферных перхлорат-анионов и молекул растворителей.

Замена металла-комплексообразователя на ион кобальта(II), склонного преимущественно к октаэдрической геометрии полиэдра, приводит к изменению способа координации **H₂L27**. Комплекс, полученный взаимодействием эквимольных количеств $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и бис((пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)метана в среде водного этанола приводит к кристаллизации четырехядерного катионного комплекса состава $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{L27})_4(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_8 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Строение комплексного катиона и способ координации лиганда представлены на рисунке 6.7. Четырехядерный металлоостов имеет геометрию искаженного квадрата (среднеквадратичное отклонение составляет 0,236 Å) со средним расстоянием металл-металл 6,201 Å. В структуре комплекса **K73** содержатся 2 пары неэквивалентных ионов Co(II). Координационная сфера катионов Co1 и Co3 образована атомами азота двух хелатирующих фрагментов двух молекул **H₂L27** и атомами кислорода молекул воды и имеет геометрию искаженного октаэдра. Средняя длина связей Co-O (2,113 Å) несколько меньше аналогичного значения для Co-N (2,147 Å). Координационная сфера катионов Co2 и Co4 образована шестью атомами азота, по три от двух хелатирующих фрагментов разных молекул триазола. Искажение координационного полиэдра происходит за счет того, что связи кобальт-пиридинский азот заметно длиннее связей кобальт-триазольный азот.

Бис((пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)метан координирован в молекулярной форме. Принципиальное отличие в способе координации триазола **H₂L27** в комплексах меди(II) и кобальта(II) заключается в различной мостиковой функции триазольного кольца. В случае комплекса **K73** реализуется редкий случай μ_2 -N1N4 координации, приводящий к увеличению расстояния между ионами металла в кластере **K73** по сравнению с **K72**.

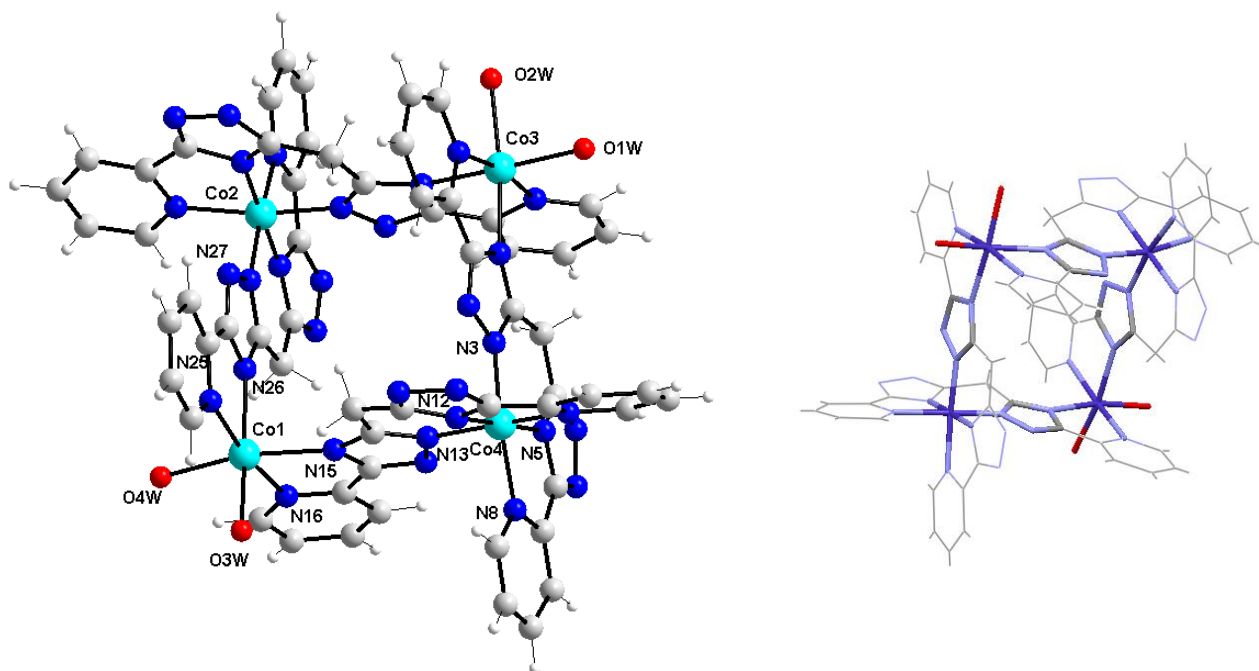


Рисунок 6.7. Структура катиона $[Co_4(H_2L27)_4]^{8+}$ комплекса **K73** (слева общий вид катиона, справа строение тетраядерного металлоостова). Значение наиболее важных длин связей (Å): Co1-O4W 2,108(8), Co1-N15 2,118(9), Co1-O3W 2,127(8), Co1-N25 2,148(9), Co1-N26 2,158(8), Co1-N16 2,167(9), Co2-N23 1,852(9), Co2-N3 1,872(10), Co2-N19 1,908(9), Co2-N28 1,905(8), Co2-N32 1,974(9), Co2-N24 1,980(9), Co3-O1W 2,093(9), Co3-N20 2,120(9), Co3-O2W 2,126(9), Co3-N4 2,146(9), Co3-N1 2,154(12), Co3-N17 2,181(12), Co4-N12 1,892(13), Co4-N13 1,897(9), Co4-N3 1,897(10), Co4-N5 1,907(14), Co4-N9 1,978(6), Co4-N8 1,986(11).

6.3 Магнитные свойства координационных соединений меди(II) с молекулярной формой спейсерированных триазолов

Комплексы **K74-K77** демонстрируют типичную для моноядерных соединений меди(II) температурную зависимость магнитной восприимчивости. Значение магнитного момента 1,75-1,79 М.Б. близко к чисто спиновому значению для иона Cu(II) ($S = 1/2$) и практически не изменяется при уменьшении температуры, что указывает на отсутствие обменных взаимодействий между парамагнитными центрами.

Изучение температурной зависимости магнитного восприимчивости четырехядерного комплекса **K72** проводили в интервале температур 2-300 К. График зависимости магнитного момента и магнитной восприимчивости от температуры представлен на рисунке 6.8.

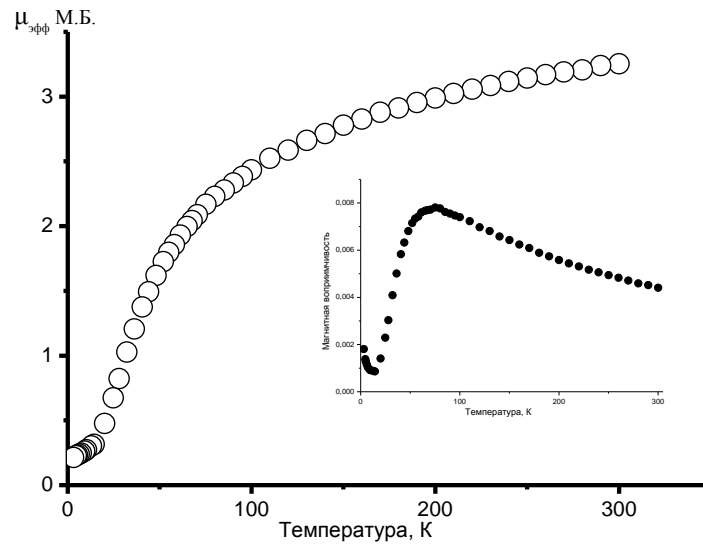


Рисунок 6.8. Температурная зависимость эффективного магнитного момента комплекса для **K73**. Вставка – температурная зависимость магнитной восприимчивости.

При комнатной температуре значение $\mu_{\text{эфф}}$ составляет 3,25 М.Б., что заметно ниже величины, ожидаемой для четырех невзаимодействующих катионов меди(II) - 3,46 М.Б. Уменьшение температуры до 2 К приводит к снижению эффективного момента до 0,21 М.Б. На кривой температурной зависимости магнитной восприимчивости наблюдается максимум при 75 К. Дальнейшее уменьшение температуры приводит к резкому снижению значения χ с достижением минимума при 12 К. Ниже указанной температуры магнитная восприимчивость незначительно возрастает, что указывает на присутствие парамагнитной примеси в образце. Все указанные факты свидетельствуют о реализации антиферромагнитного взаимодействия с диамагнитным ($S = 0$) основным состоянием. Поскольку по данным РСТА расстояния Cu1-Cu2, Cu2-Cu3, Cu3-Cu4 и Cu4-Cu1 практически совпадают, можно считать, что интенсивность обменного взаимодействия одинакова для каждой пары указанных ионов. Взаимодействием между диагональными ионами меди пренебрегли.

Параметры обменного взаимодействия для комплекса **K70** определили по результатам моделирования, основанного на решении спинового гамильтониана следующего вида:

$$\hat{H} = -2J(\hat{S}_{\text{Cu1}}\hat{S}_{\text{Cu2}} + \hat{S}_{\text{Cu2}}\hat{S}_{\text{Cu3}} + \hat{S}_{\text{Cu3}}\hat{S}_{\text{Cu4}} + \hat{S}_{\text{Cu4}}\hat{S}_{\text{Cu1}}) + \sum_4 \mu\beta g S_i \quad (6.1)$$

Намагниченность комплекса рассчитывалась по уравнению:

$$M_{\text{mol}} = (1 - x_{\text{PI}}) \cdot M_{\text{tetramer}} + 4 \cdot x_{\text{PI}} \cdot M_{\text{PI}}. \quad (6.2)$$

Наилучшее приближение было достигнуто для следующих значений: $-2J = -70 \text{ см}^{-1}$, $g = 1,96$, $x_{\text{PI}} = 0,53\%$, где x_{PI} мольная доля мономерной парамагнитной примеси.

Величина обменного параметра имеет значение выше, чем для большинства описанных в литературе структурно-близких тетраядерных комплексов на основе производных пиразола. Следует отметить, что в литературе описано большое число магнето-структурных корреляций для четырехядерных комплексов меди(II) на основе производных пиразола. При этом данные о связи строения и магнитного поведения аналогичных комплексов на основе триазолов практически отсутствуют. Из имеющихся литературных данных известно, что параметры обменного взаимодействия через пиразольный мостик в тетраядерных кластерах определяются следующими факторами:

- с уменьшением расстояния между ионами меди обменный параметр возрастает;
- переход геометрии координационного полиэдра от тетрагональной пирамиды к тригональной бипирамиде способствует уменьшению значения $-2J$;
- наиболее эффективное взаимодействие достигается при значении угла Cu–N–N $130,5^\circ$ [352-355].

Несмотря на то, что для многих тетраядерных комплексов Cu(II) все эти условия выполняются, обменный параметр обычно не достигает значений выше 30 см^{-1} . Авторы связывают данный факт с ортогональностью магнитных орбиталей ионов меди(II), которая уменьшается при понижении порядка симметрии. Для кластеров с симметрией S_2 and C_1 степень перекрывания магнитных орбиталей увеличивается и значение обменного параметра возрастает по сравнению с комплексами, имеющими симметрию тетраядерного металлоостова S_4 . Именно этот фактор оказался ключевым при реализации магнитного поведения **K72**. Результаты РСТА данного комплекса позволяют отнести симметрию металлоостова к точечной группе C_1 , что, в совокупности с другими геометрическими параметрами, определяет высокое значение обменного параметра [355].

6.4 Биологическая активность координационных соединений меди(II) с молекулярной формой спейсированных триазолов

Производные триазола являются структурным элементом многих лекарственных средств, поэтому при создании новых биологически активных соединений в их структуры часто включают 1,2,4-триазольный фрагмент в качестве фармакопейной группы. Среди перспективных направлений оптимизации биоактивности производных триазолов следует отметить их комплексообразование с переходными металлами. Введение металла комплексообразователя приводит к изменениям в геометрическом и электронном строении органической молекулы, определяя в конечном итоге биологическую активность [265-267].

Серия комплексов **K75-K77** с одинаковым составом и близким строением была выбрана для биологических испытаний, поскольку указанные соединения позволяют найти корреляции «строение-свойство». Антимикробная активность соединений была исследована в опытах *in vitro* методом диффузии в агар с использованием референтных штаммов микроорганизмов: грамм-положительных *Staphylococcus aureus* (NRRLB 767), грамм-отрицательных *Escherichia coli* (K 12) и грибах *Candida albicans* (RCMB 005003). Диск диаметром 8 мм, пропитанный раствором соответствующего соединения помещали в агар и выдерживали при 37 °С в термостате для бактерий 24 часа, для грибов – 48 часов. Антимикробный эффект оценивали, сравнивая размеры зон ингибирования роста штамма вокруг диска, пропитанного раствором соответствующего соединения [356]. Эксперимент проводился трижды. В работе использовались водные растворы с концентрацией 1 мг/мл. Минимальная ингибирующая концентрация была найдена методом серийных разбавлений исходных растворов. Результаты исследований представлены в таблице 6.1.

Наибольший антибактериальный эффект по отношению к *Staphylococcus aureus* был обнаружен для комплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L30})\text{Cl}]\text{Cl}$, минимальная ингибирующая концентрация для которого оказалась равной 125 мкг/мл. Штамм *E.coli* оказался резистентным к действию биспиридинилтриазолилалканов в изученных концентрациях, в то время как соответствующие комплексы меди(II) проявили слабый бактерицидный эффект при значении МИК 500 мкг/мл.

Таблица 6.1.

Результаты исследования противомикробной и противогрибковой активности СТ

H₂L28 - H₂L30 и комплексов K75-K77.

| Соединение | Staphylococcus aureus | | Escherichia coli | | Candida albicans | |
|------------------------------|------------------------------|-------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|
| | Зона ингибирования, мм | МИК мкг/ мл | Зона ингибирования, мм | МИК мкг/ мл | Зона ингибирования, мм | МИК мкг/ мл |
| H ₂ L28 | 15,6 | 250 | - | | 21,9 | 125 |
| [Cu(H ₂ L28)Cl]Cl | 16,4 | 250 | 10,8 | 500 | 22,7 | 125 |
| H ₂ L29 | 15,8 | 250 | - | | 23,1 | 125 |
| [Cu(H ₂ L29)Cl]Cl | 16,9 | 250 | 11,5 | 500 | 27,8 | 62,5 |
| H ₂ L30 | 17,7 | 250 | - | | 24,2 | 125 |
| [Cu(H ₂ L30)Cl]Cl | 19,2 | 125 | 12,5 | 500 | 33,7 | 31,25 |

Наибольшую активность исследуемые соединения проявили по отношению к грибам *Candida albicans*. Свободные триазолы и комплекс [Cu(H₂L28)Cl]Cl демонстрируют умеренную фунгицидную активность с МИК 125 мкг/ мл. Комплексы [Cu(H₂L29)Cl]Cl и, особенно, [Cu(H₂L30)Cl]Cl показали высокую противогрибковую активность. Анализ полученных результатов позволяет выявить две основные тенденции:

- биологическая активность по отношению как к бактериям, так и грибам возрастает при переходе от спейсированных триазолов к координационным соединениям на их основе;
- биологическая активность СТ и комплексов на их основе возрастает при увеличении длины полиметиленового спейсера.

Большая активность координационных соединений очевидно связана с бактерицидным действием иона меди. Хелатирование центрального атома повышает липофильный характер иона меди(II), вследствие переноса электронной плотности от лиганда, и в итоге облегчает его последующее проникновение через полупроницаемую липофильную мембрану клеток. Увеличение липофильности за счет увеличения длины полиметиленового спейсера, вероятно, является причиной монотонного увеличения биологической активности соответствующих триазолов и комплексов на их основе.

6.5 Синтез и строение координационных соединений меди(II) с анионной формой спейсерированных триазолов

Наличие кислых протонов в молекулах бис((пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)алканов позволяет получать координационные соединения с депротонированной формой лигандов. Комплексы данного типа были получены на основе **H₂L27** и **H₂L29** при проведении реакции с перхлоратом меди(II) в слабощелочной среде (рН = 8-9). Проведение реакции комплексообразования с участием **H₂L28** и **H₂L30** в щелочной среде приводит к образованию смеси продуктов, однозначную идентификацию которых выполнить не удалось [357, 358].

Взаимодействие **H₂L27** с $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ в присутствии гидроксида натрия приводит к кристаллизации трехядерного комплекса состава $[\text{Cu}_3(\text{L27})_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В результате меньшей подвижности монометиленового мостика моноядерный комплекс не образуется по стерическим причинам, а способ координации лиганда принципиально отличается от ранее описанных.

Строение комплексного трехядерного катиона **K79** представлено на рисунке 6.9 а. Комплекс имеет кристаллографическую симметрию C_s , причем на плоскости симметрии находится один из двух независимых перхлорат-анионов. Расстояние между соседними центральными атомами составляет 4,011 Å, что типично для мостиковой функции триазольного кольца. Терминальные атомы находятся на расстоянии 7,521 Å друг от друга. Катионы меди образуют угол 139,3°. Спейсерированный триазол координирован в дважды депротонированной форме и выступает в роли мостика между тремя атомами меди. Депротонирование триазольного кольца приводит к выравниванию длин связей в гетероцикле, вследствие делокализации электронной плотности. Пиридилтриазольные фрагменты одной молекулы лиганда расположены под углом 52°.

Координационная сфера пентакоординированного атома Cu1 имеет тетрагонально-пирамидальную геометрию ($\tau = 0$). Основание пирамиды образовано атомами азота координированного триазола, атом меди слегка приподнят над основанием пирамиды на 0,097 Å, в аксиальной позиции находится атом кислорода координированной молекулы воды. Геометрия координационных полиэдров терми-

нальных ионов меди – слегка искаженная тетрагональная пирамида ($\tau = 0,1$), основания которых образованы цис-ориентированными атомами азота, а вершины занимает атом кислорода. Металлоциклы $\text{Cu}(\text{N-N})_2\text{Cu}$ имеют несимметричное неплоскостное строение. Угол между плоскостями N2-Cu2-N6 и N3-Cu1-N7 составляет $20,5^\circ$. Следует отметить, что для ранее описанных мостиковых комплексов пиридилтриазолов металлоциклы имеют плоское строение [13, 14].

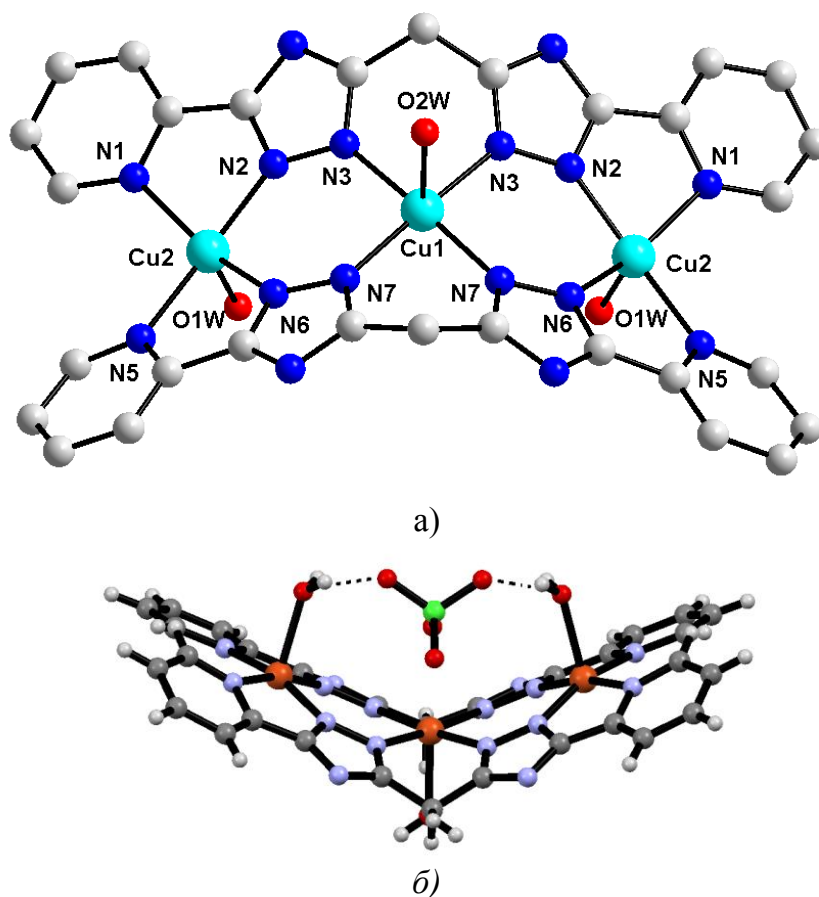


Рисунок 6.9. а) Строение комплексного катиона **K79**. Атомы водорода, , внешнесферные молекулы воды и перхлорат-анионы не представлены. Наиболее важные длины связей (Å) и валентных углов ($^\circ$): $\text{Cu1-N7} = 1,992(5)$, $\text{Cu1-N7}' = 1,993(5)$, $\text{Cu1-N3} = 2,015(6)$, $\text{Cu1-N3}' = 2,015(6)$, $\text{Cu1-O2W} = 2,253(9)$, $\text{Cu2-N2} = 1,945(6)$, $\text{Cu2-N6} = 1,950(5)$, $\text{Cu2-N5} = 2,061(6)$, $\text{Cu2-N1} = 2,122(6)$, $\text{Cu2-O1W} = 2,198(5)$, $\text{N5-Cu2-N2} = 167,4(2)$, $\text{N6-Cu2-N1} = 161,4(2)$, $\text{N3-Cu1-N7}' = 174,5(2)$; б) супрамолекулярная организация комплексного катиона **K79** и перхлорат-аниона.

Угловая структура трехядерного катиона приводит к образованию «кармана», который занимает один из внешнесферных перхлорат-анионов, удерживаемый водородными связями с участием координированных молекул воды. Эти же молекулы образуют водородные связи с атомами азота соседнего комплекса (рисунок 6.9. б).

Комплексы меди(II) с депротонированной формой **H₂L29** были получены различными методами, отличающимися природой основания, внешнесферного

аниона и растворителя. При взаимодействии $\text{H}_2\text{L29}$ и $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ были получены комплексы состава $[\text{Cu}_2(\text{HL29})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1-3$), с различными параметрами кристаллической решетки и сольватным составом, при этом структура комплексного катиона существенно не изменялась. При использовании NaOH в качестве основания и смеси ацетон-вода в качестве растворителя был выделен моногидрат **K80**. Использование метанола в качестве растворителя приводит к кристаллизации ди- и тригидратов (комплексы **K81** и **K82**), причем в качестве основания использовались гидроксид калия в первом случае и оксалат калия во втором. Следует отметить, что дигидрат **K81** был получен также при проведении реакции в избытке спейсерированного триазола. Очевидно, что в данном случае сам лиганд выступает в роли акцептора протонов.

Моногидрат кристаллизуется в триклинной сингонии, ди- и тригидрат – в моноклинной. Строение комплексного катиона $[\text{Cu}_2(\text{HL29})_2]^{2+}$ соединения **K81** представлено на рисунке 6.10. Значения длин связей координационных полиэдров представлены в таблице 6.2.

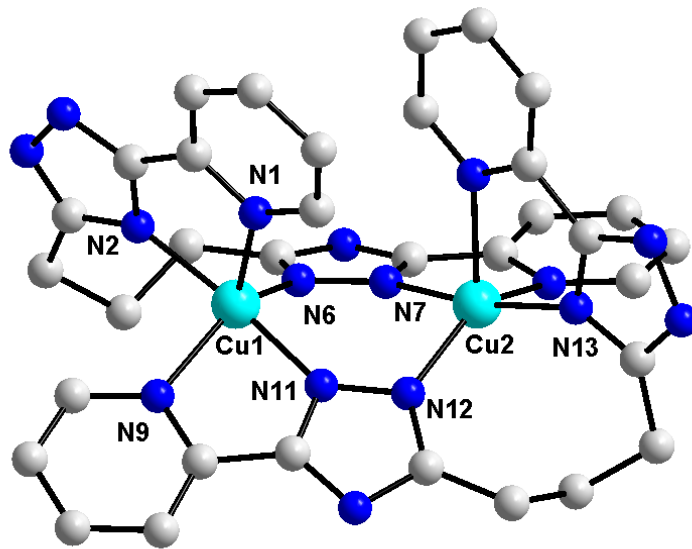


Рисунок 6.10. Строение комплексного катиона $[\text{Cu}_2(\text{HL29})_2]^{2+}$ соединения **K81**.

Атомы водорода и внешнесферные молекулы воды и перхлорат анионы не показаны.

Наиболее важные длины связей (Å) координационных полиэдров в комплексах **K80-K82**.

| K80 | | K81 | | K82 | |
|------------|----------|------------|----------|------------|----------|
| Связь | d, Å | Связь | d, Å | Связь | d, Å |
| Cu1-N1 | 2,238(3) | Cu1-N11 | 1,952(5) | Cu1-N15 | 1,955(4) |
| Cu1-N2 | 1,993(3) | Cu1-N2 | 1,990(5) | Cu1-N2 | 1,987(4) |
| Cu1-N5 | 2,008(3) | Cu1-N6 | 1,999(5) | Cu1-N6 | 1,988(4) |
| Cu2-N6 | 1,960(3) | Cu1-N9 | 2,109(6) | Cu1-N16 | 2,110(4) |
| Cu2-N7 | 2,092(3) | Cu1-N1 | 2,190(5) | Cu1-N1 | 2,187(3) |
| Cu1-N8 | 2,080(3) | Cu2-N7 | 1,950(4) | Cu2-N7 | 1,957(3) |
| Cu1-N9 | 1,962(3) | Cu2-N13 | 1,989(5) | Cu2-N10 | 1,977(3) |
| Cu2-N10 | 2,011(3) | Cu2-N12 | 2,021(4) | Cu2-N14 | 2,015(3) |
| Cu2-N12, | 2,001(3) | Cu2-N8 | 2,112(5) | Cu2-N8 | 2,106(4) |
| Cu2-N15 | 2,187(3) | Cu2-N15 | 2,189(5) | Cu2-N9 | 2,185(3) |

Комплексы имеют биядерное строение. Расстояние между ионами меди варьируется в пределах 3,804-3,814 Å. Центральные атомы соединены двумя жесткими μ -триазолатными мостиками с образованием непланарного металлоцикла (Cu1-N6-N7-Cu2-N12-N11) (для **K81**). Указанный металлоцикл имеет конформацию «ванна» с углами между плоскостями N-Cu-N в пределах 51,66-52,99°. Искажение достигается также за счет неравноценности углов Cu-N-N, изменяющихся в пределах 118,99-119,17° и 137,11-137,75°. Координационный полиэдр во всех случаях имеет геометрию, промежуточную между тригональной бипирамидой и тетрагональной пирамидой ($\tau = 0,45-0,47$). Эти данные согласуются с наличием широкой полосы в спектре диффузного отражения с максимумом при 690-695 нм как результат $d-d$ переходов пентакоординированного иона меди. Ближайшее окружение ЦА образовано тремя атомами азота от одного лиганда и двумя от другого. Пиримидилтриазольные фрагменты каждого СТ координированы несимметрично соответственно N_{Py-N1} и N_{Py-N4} способами, и при этом повернуты друг относительно друга на угол 68°.

Внешнесферные перхлорат анионы комплексов **K80-K82** разупорядочены по нескольким позициям, что, в совокупности с наличием некоординированных молекул воды в полостях кристаллической решетки, определяет относительно высокое значение R-фактора. Интересной особенностью координационных соединений **K76** и **K81** является координационная ненасыщенность триазольного лиганда, что позволяет использовать данные комплексы в качестве матриц для получения соедине-

ний с большей ядерностью. Так, при взаимодействии **K81** с комплексом $\text{Cu}(\text{teta})(\text{ClO}_4)_2$ был выделен трехядерный комплекс состава $[\text{Cu}_2(\text{HL29})(\text{L29})\text{Cu}(\text{teta})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с выходом 21%. Этот же комплекс был получен прямым синтезом при реакции перхлората меди(II), триэтилететрамина и **H₂L29** в метанольном растворе, но уже с большим выходом 62%. Строение комплекса **K83** представлено на рисунке 6.11.

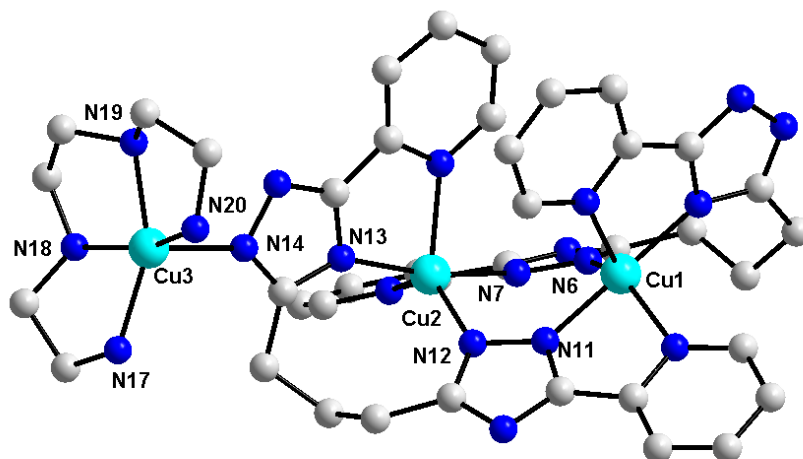


Рисунок 6.11. Строение комплексного катиона $[\text{Cu}_2(\text{HL29})(\text{L29})\text{Cu}(\text{teta})]^{3+}$. Атомы водорода, также, внешнесферные молекулы воды и перхлорат-анионы не представлены. Наиболее важные длины связей (Å) и валентных углов (°): $\text{Cu1-N11} = 1,962(8)$, $\text{Cu1-N2} = 1,977(8)$, $\text{Cu1-N6} = 2,011(8)$, $\text{Cu1-N9} = 2,102(8)$, $\text{Cu1-N1} = 2,150(9)$, $\text{Cu2-N7} = 1,961(7)$, $\text{Cu2-N13} = 1,965(8)$, $\text{Cu2-N12} = 1,996(8)$, $\text{Cu2-N8} = 2,138(8)$, $\text{Cu2-N16} = 2,158(8)$, $\text{Cu3-N18} = 2,010(9)$, $\text{Cu3-N20} = 2,019(9)$, $\text{Cu3-N19} = 2,027(9)$, $\text{Cu3-N17} = 2,041(8)$, $\text{Cu3-N14} = 2,188(8)$, $\text{N2-Cu1-N11} = 168,8(3)$, $\text{N6-Cu1-N9} = 140,2(3)$, $\text{N13-Cu2-N7} = 169,4(3)$, $\text{N8-Cu2-N12} = 130,1(3)$, $\text{N20-Cu3-N18} = 158,9(4)$, $\text{N17-Cu3-N19} = 154,0(4)$.

Комплекс кристаллизуется в моноклинной сингонии и состоит из дискретных трехядерных фрагментов, внешнесферных молекул воды и перхлорат-анионов. Комплексный катион имеет несимметричное угловое строение с углом Cu1-Cu2-Cu3 $130,99^\circ$. Структура комплекса образована из биядерного остова от комплекса **K81**, к которому через $\mu\text{-N}_1\text{N}_4$ -триазольный мостик присоединен фрагмент $[\text{Cu}(\text{teta})]^{2+}$. Координация последнего приводит к отщеплению еще одного иона водорода триазольного кольца. Расстояние медь-медь в биядерном фрагменте составляет $3,749 \text{ \AA}$. Расстояние между ионами меди, связанными $\mu\text{-N}_1\text{N}_4$ -триазольным мостиком, равно $6,349 \text{ \AA}$. Параметры остальных связей биядерного фрагмента практически не изменяются, по сравнению с **K81**. Атом Cu3 находится в квадратно-

пирамидальном окружении ($\tau = 0,083$), образованном атомами азота триэтилентетрамина в основании пирамиды и атомом азота триазольного кольца в аксиальной позиции. Центральный атом слегка приподнят над основанием пирамиды на расстояние $0,384 \text{ \AA}$. Апикальная связь значительно длиннее остальных координационных связей и составляет $2,188 \text{ \AA}$.

Взаимодействие хлорида меди(II) с **K76**, приводит к образованию биядерного комплекса $[\text{Cu}_2(\text{HL29})\text{Cl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, строение которого представлено на рисунке 6.12. Обращает на себя внимание, что в ходе реакции происходит раскрытие восьмичленного металлоцикла комплекса **K76** и депротонирование триазольного лиганда. Полученный комплекс **K78** имеет молекулярное биядерное строение и содержит два структурно неэквивалентные атома меди, расположенных на расстоянии $3,779 \text{ \AA}$ друг от друга. Ионы меди соединены двойным мостиком – хлорид-анионом и μ -N1N2-триазольным кольцом. Атом Cu1 координирован по типу 4+0 и находится в центре искаженного квадрата. Координационная сфера образована атомами азота пиридинильного фрагмента и депротонированного триазольного цикла соответственно, а также двумя координированными хлорид-анионами. Связи Cu-N заметно короче связей Cu-Cl. Ион Cu2 координирован по типу 4+1. Координационный полиэдр имеет геометрию искаженной тетрагональной пирамиды ($\tau = 0,42$). Координационная сфера образована атомами азота пиридинильного кольца и двух триазольных колец, а также двумя хлорид-анионами.

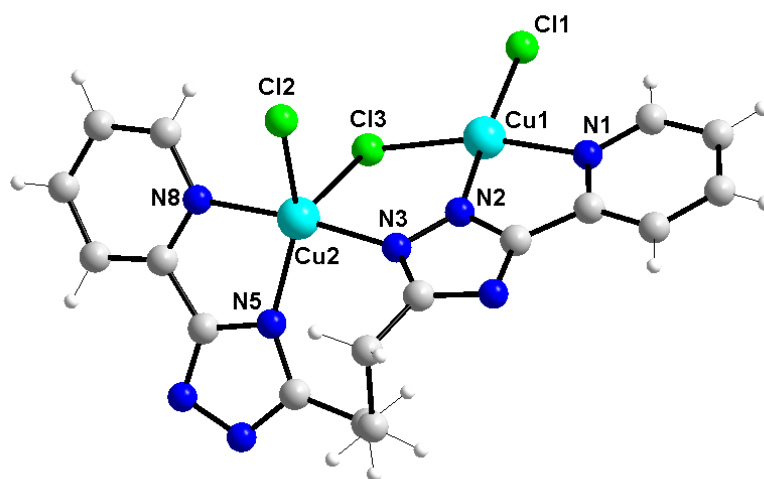


Рисунок 6.12. Строение комплекса $[\text{Cu}_2(\text{HL29})\text{Cl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Наиболее важные длины связей (\AA): Cu1-N2 1,944(2), Cu1-N1 2,056(2), Cu1-Cl1 2,2198(7), Cu1-Cl3 2,2713(7), Cu2-N3 1,974(2), Cu2-N5 2,0225(19), Cu2-N8 2,040(2), Cu2-Cl2 2,2944(7), Cu2-Cl3 2,5849(7).

6.6 Магнитные свойства координационных соединений меди(II) с анионной формой спейсерированных триазолов

В литературе имеется ряд публикаций, в которых проанализировано влияние геометрических параметров биядерных комплексов меди(II) с 1,2,4-триазолами на интенсивность обменных взаимодействий. Авторами было отмечено, что возможности построения магнетоструктурных корреляций для комплексов данного типа несколько ограничены, поскольку большинство из описанных димерных комплексов 1,2,4-триазолов имеет плоское строение [13, 14, 359-361]. Как было установлено результатами РСА исследуемые комплексы меди(II) с депротонированными спейсерированными триазолами, а также с **H₂L1** (Глава 3), являются редкими примерами комплексов с непланарными металлоциклами Cu(N-N)₂Cu, поэтому представлялось интересным провести магнетохимические исследования данных соединений.

Спектр ЭПР поликристаллического образца комплекса **Cu₂(L1)₂·2H₂O·2C₄H₈O₂** при комнатной температуре представляет собой широкую линию без признаков СТС. При уменьшении температуры интенсивность сигнала возрастает, однако разрешение спектра остается низким. Спектры ЭПР поликристаллических образцов комплексов **[Cu₂(HL29)₂](ClO₄)₂·nH₂O** при комнатной температуре однотипны и содержат интенсивный слабоструктурированный сигнал. При “половинном” значении поля регистрируется слабый сигнал запрещенного перехода с $\Delta M_s = 2$. При температуре 20 К на сигнале запрещенного перехода проявляется плохо разрешенная СТС из семи линий от двух эквивалентных ядер атомов меди. В спектре ЭПР замороженного при 80 К метанольного раствора комплекса **[Cu₂(HL29)₂](ClO₄)₂·3H₂O** регистрируется сигнал, характерный для систем с ромбической симметрией (Рисунок 6.13.). На сигнале запрещенного перехода наблюдается плохо разрешенная СТС от двух ядер меди со значением константы ~ 30 Гс, что свидетельствует о реализации обменных взаимодействий между парамагнитными центрами.

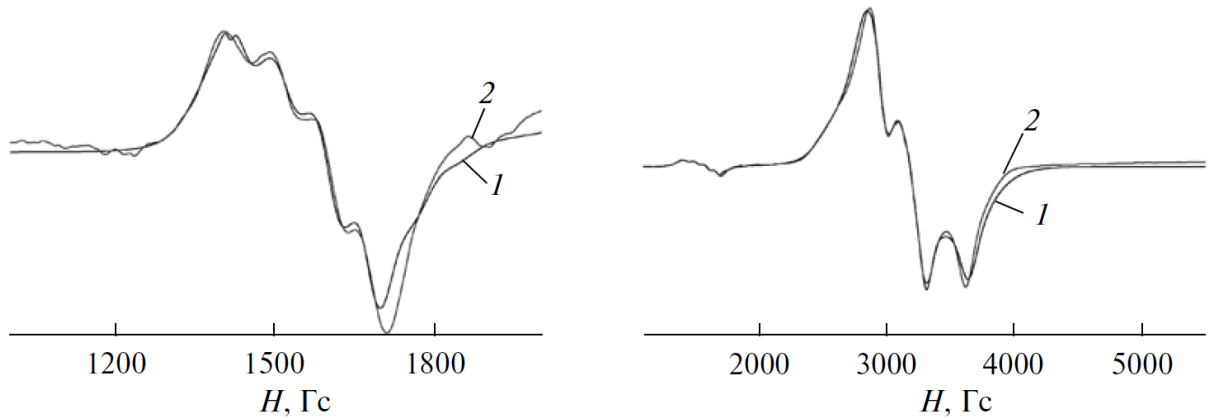


Рисунок 6.13. Спектр ЭПР замороженного при $T = 80$ К раствора комплекса $[\text{Cu}_2(\text{HL29})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в метаноле. Слева – “запрещенный” переход. 1 – экспериментальная кривая; 2 – теоретическая кривая.

Спектр рассматриваемой системы хорошо описывается суммой спиновых гамильтонианов для мономера и димера. Поскольку центральная часть спектра не имеет выраженной сверхтонкой структуры, константы сверхтонкого взаимодействия мономера и димера во всех спектрах определены условно. Параметры спектра ЭПР находили методом наилучшего приближения между экспериментальным и теоретическим спектрами путем минимизации функционала ошибки:

$$F = \sum_i (Y_i^T - Y_i^E)^2 / N \quad (6.3)$$

где Y_i^E – массив экспериментальных значений интенсивности сигнала ЭПР с постоянным шагом по магнитному полю H , Y_i^T – теоретические значения при тех же значениях поля, N – число точек. Теоретические спектры строили способом, описанным в работе [201]. В ходе минимизации варьировали относительные концентрации комплексов мономера и димера, g -факторы, константы СТС, параметры ширины и формы линий для каждого комплекса, в случае димера варьировали также параметр начального расщепления – D и параметр ромбического искажения – E .

В результате моделирования были получены следующие параметры спинового гамильтониана: для мономера – $C_{\text{мон}} = 0,106$; $g_z = 2,170$, $g_x = 2,074$, $g_y = 2,036$; $A = 2,49 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$; $B = 4,17 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$; $C = 3,95 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$; для димера – $C_{\text{дим}} = 0,894$; $g_z = 2,216$, $g_x = 2,065$, $g_y = 2,021$; $A = 4,78 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$; $B = 1,47 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$; $C = 2,04 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$; $D = -6,66 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$; $E = -1,39 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$.

Для биядерных комплексов $\text{Cu}_2(\text{L1})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ и $[\text{Cu}_2(\text{HL29})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ было проведено исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости в интервале температур (2-300 К). График зависимости χ -Т для $[\text{Cu}_2(\text{HL29})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ представлен на рисунке 6.14. Эффективный магнитный момент молекулы комплекса $[\text{Cu}_2(\text{HL29})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при 300 К составляет 2,47 М.Б. и практически совпадает с величиной 2,45 М.Б., ожидаемой для двух невзаимодействующих катионов меди(II). Понижение температуры до 2 К приводит к снижению величины $\mu_{\text{эфф}}$ до 0,22 М.Б., что свидетельствует о реализации антиферромагнитного взаимодействия между парамагнитными центрами.

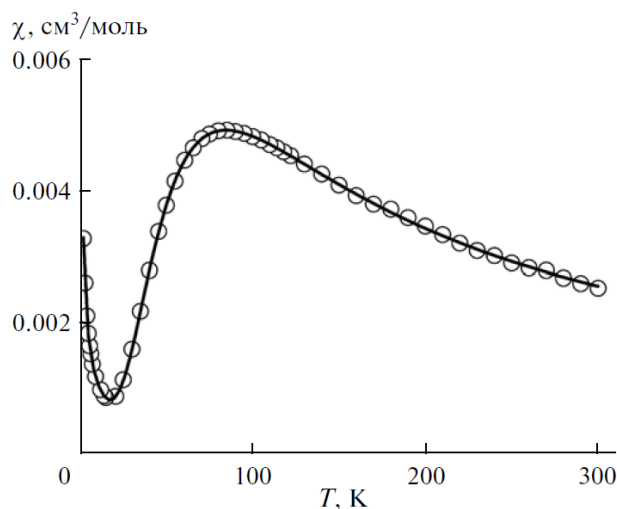


Рисунок 6.14. Температурная зависимость магнитной восприимчивости комплекса $[\text{Cu}_2(\text{HL29})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (сплошная линия – теоретическая кривая).

Магнитное поведение комплексов $[\text{Cu}_2(\text{HL29})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ однотипно. Для всех указанных соединений на кривых χ -Т наблюдается максимум характерный для антиферромагнитно-связанных ионов меди(II). В области низких температур магнитная восприимчивость опять возрастает, что, очевидно, связано с наличием мономерной парамагнитной примеси. Это предположение согласуется также с результатами моделирования ЭПР-спектров.

При интерпретации экспериментальных данных была использована модель, описывающая взаимодействие между двумя катионами меди(II) с помощью гамильтониана $H = -2JS_1S_2$ и модифицированного уравнения Блيني-Бауэrsa [315]:

$$\chi = (1 - p)(2N\beta^2 g^2 / kT) / [3 + \exp(-2J/kT)] + \chi_{\text{pp}} + Na \quad (6.4)$$

где: g , β , $-2J$, p , $N\alpha$ соответственно, g -фактор, магнетон Бора, энергия синглет-триплетного расщепления, примесь парамагнитного мономера и температурно-независимый парамагнетизм ($60 \cdot 10^{-6}$ для катиона меди). Остальные обозначения имеют свое обычное значение. Минимизация функционала ошибки дает следующие значения варьируемых параметров:

для $[\text{Cu}_2(\text{HL29})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $g = 2,06$ и $-2J = 93 \text{ см}^{-1}$;

для $[\text{Cu}_2(\text{HL29})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $g = 2,07$ и $-2J = 95 \text{ см}^{-1}$;

для $\text{Cu}_2(\text{L1})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ $g = 2,03$ и $-2J = 74 \text{ см}^{-1}$

Эффективный магнитный момент молекулы комплекса **K78** при 300 К составляет 2,52 М.Б. и несколько превышает величину 2,45 М.Б., ожидаемую для двух невзаимодействующих катионов меди(II). Понижение температуры до 2 К приводит сначала к плавному а затем резкому уменьшению величины $\mu_{\text{эфф.}}$ до 0,34 М.Б., что свидетельствует о реализации антиферромагнитного взаимодействия между парамагнитными центрами. Моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости проведена в рамках димерной модели. Теоретическое моделирование дает значения $g = 2,035$ и $-2J = 17,99 \text{ см}^{-1}$. Меньшее значение обменного параметра, очевидно, связано со структурными особенностями координационных полиэдров ионов меди(II), приводящими к понижению эффективности перекрывания магнитных орбиталей.

Для комплекса $[\text{Cu}_3(\text{L27})_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре значение магнитного момента составляет 2,76 М.Б., который плавно уменьшается при охлаждении образца до 33 К, достигая величины 1,82 М.Б. которая не меняется при дальнейшем снижении температуры рисунок 6.15. Для комплекса $[\text{Cu}_2(\text{HL29})(\text{L29})\text{Cu}(\text{teta})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ значение магнитного момента 3,01 М.Б. также значительно меньше величины, ожидаемой для трех неспаренных электронов, и постепенно снижается до 1,82 М.Б. при 12 К. Спиновой гамильтониан для комплекса $[\text{Cu}_3(\text{L27})_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет вид

$$\hat{H} = -2J(S_1S_2 + S_1S_3) + \sum_{i=1}^2 \mu B g \hat{S}_{z,i} \quad (6.5)$$

где $-2J$ – параметр обменного взаимодействия между центральным и терминальными ионами меди(II) в трехядерном комплексе.

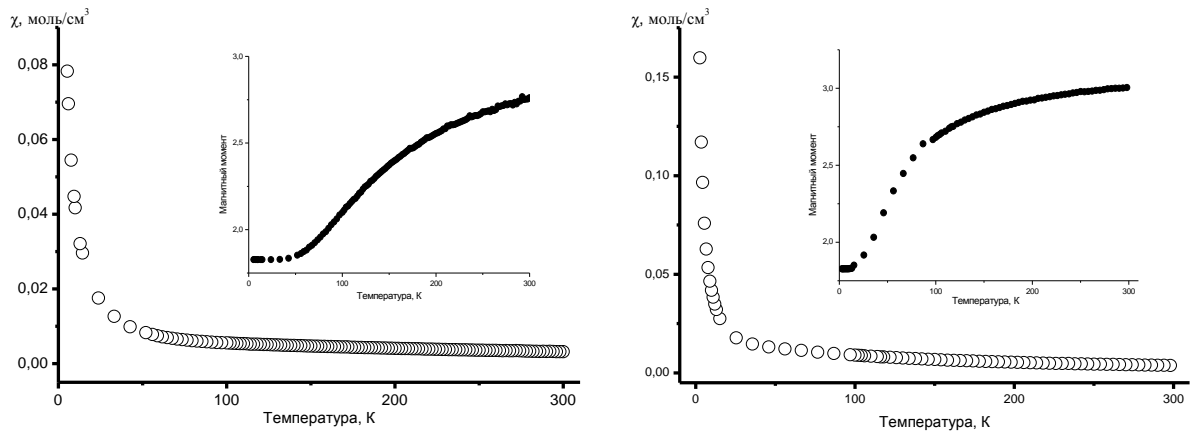


Рисунок 6.15. Температурная зависимость магнитной восприимчивости комплекса $[\text{Cu}_3(\text{L27})_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (слева) и $[\text{Cu}_2(\text{HL29})(\text{L29})\text{Cu}(\text{teta})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (справа). Вставка – температурная зависимость эффективного магнитного момента.

В данном случае представленный гамильтониан является собственным для базисного набора состояний $|S_1M_{S1}\rangle|S_2M_{S2}\rangle|S_3M_{S3}\rangle$, являющихся элементами матрицы размерности $(2S_i + 1)^3 = 8$. Диагонализация матрицы приводит к значению энергий спиновых состояний. Аппроксимация экспериментальных данных по методу наименьших квадратов приводит к следующим значениям параметров спинового гамильтониана: $g = 2,09$, $-2J = -138 \text{ см}^{-1}$. Полученные значения указывают на реализацию сильных обменных взаимодействий через триазольный мостик.

Анализ данных магнетохимического эксперимента для комплекса $[\text{Cu}_2(\text{HL29})(\text{L29})\text{Cu}(\text{teta})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ также указывает на реализацию антиферромагнитного взаимодействия между ионами меди. Учитывая несимметричную структуру комплексного катиона, спиновой гамильтониан для данной системы включал два канала обмена: через $\mu_2\text{-N}_1\text{N}_2$ -триазольный мостик - $2J_1$ и через $\mu_2\text{-N}_1\text{N}_4$ -триазольный мостик - $2J_2$. Взаимодействием между терминальными ионами меди пренебрегали.

$$\hat{H} = -2J_1(S_{\text{Cu1}}S_{\text{Cu2}}) - 2J_2(S_{\text{Cu2}}S_{\text{Cu3}}) + \sum_{i=1}^3 \mu B g \hat{S}_{z,i} \quad (6.6)$$

Аппроксимирование экспериментальных данных в модели с обменными параметрами, как варьируемыми величинами приводит к нескольким равновероятным наборам $2J_i$. Поэтому дальнейшую аппроксимацию проводили исходя из того, что спиновые взаимодействия в биядерном фрагменте должны иметь величину, сопоставимую с наблюдаемой для комплексов $[\text{Cu}_2(\text{HL29})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, поскольку

геометрия координационного полиэдра и расстояния между ионами меди сопоставимы для указанных соединений. С учетом этого были получены следующие значения обменных параметров: $2J_1 = -93 \text{ см}^{-1}$, $2J_2 = -2,7 \text{ см}^{-1}$ и $g = 2,09$.

Результаты исследования магнитных свойств би- и трехядерных комплексов в совокупности с рентгеноструктурными данными позволяют осуществить поиск магнетоструктурных корреляций. Очевидно, что для изученных комплексов каналом обменного взаимодействия является триазольный мостик. В литературе описано большое число систем, в которых реализуется сверхобмен через пиразольный мостик, структурно близкий к рассматриваемым системам [352-355]. Хорошо известно, что для пиразольных олигомеров интенсивность обменных взаимодействий определяется рядом геометрических факторов: значением углов N-Cu-N и Cu-N-N, а также степенью искажения металлоцикла $\text{Cu}(\text{N-N})_2\text{Cu}$. Вид искажения сказывается на эффективности перекрывания магнитных орбиталей с молекулярными орбиталями мостиковых групп. Известно также, что при прочих равных условиях пиразольный мостик является более эффективным каналом обмена, чем триазольный аналог. Однако имеющиеся данные не позволяют учесть все факторы, определяющие эффективность обменных взаимодействий через триазольный мостик, в первую очередь, из-за отсутствия систем с непланарным фрагментом $\text{Cu}(\text{N-N})_2\text{Cu}$.

В таблице 6.3 представлены геометрические и магнитные параметры для комплексов с исследуемыми триазолами, а также данные для ранее описанных комплексов с плоским мостиковым фрагментом. Представленные данные позволяют сделать несколько выводов. Во-первых, для неплоских металлоциклов величина угла N-Cu-N и Cu-N-N сказывается в меньшей степени, чем для плоских аналогов. Во-вторых, уплощение металлоцикла, очевидно, является фактором, способствующим усилению обмена в исследуемых комплексах, о чем говорит большее значение $-2J$ для комплексов с большим расстоянием между ионами меди, но с меньшей степенью искажения металлоцикла. Скорее всего, доминирование влияния тех или иных факторов на обменные взаимодействия определяется эффективностью перекрывания магнитных орбиталей катионов меди(II) с орбиталями мостикового триазольного гетероцикла при реализации механизма сверхобмена, поэтому роль геометрических факторов необходимо рассматривать в каждом случае отдельно.

Таблица 6.3.

Магнитно-структурные данные для биядерных комплексов меди(II) с триазольным мостиком.

| Соединение | $-2J, \text{см}^{-1}$ | $d(\text{Cu}\dots\text{Cu})\text{\AA}$ | $\angle\text{NCuN}, ^\circ$ | $\angle\text{CuNN}, ^\circ$ | Искажение Металлоцикла $\alpha, ^\circ$ ** |
|--|-----------------------|--|-----------------------------|-----------------------------|--|
| $[\text{Cu}(\text{bpt})(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^*$ | 118 | 4,085 | 90,2-90,1 | 134,9-135,2 | ≈ 0 |
| $[\text{Cu}(\text{aamt})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}^*$ | 110 | 4,069 | 92,1 | 134,2-133,7 | ≈ 0 |
| $[\text{Cu}_2(\text{pt})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}^*$ | 49 | 4,026 | 94,3 | 139,8-124,4 | ≈ 0 |
| $[\text{Cu}_2(\text{pt})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}^*$ | 51 | 4,020 | 95,9-95,1 | 140,0-124,3 | ≈ 0 |
| $[\text{Cu}(\text{daat})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^*$ | 36 | 3,854 | 102,8 | 128,0-129,2 | ≈ 0 |
| $\text{Cu}_2(\text{L1})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ | 74 | 4,044 | 89,1 | 137,01-123,7 | 49,5 |
| $[\text{Cu}_2(\text{HL29})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 93 | 3,814 | 92,6-92,8 | 119,1-137,2 | 52,4 |
| $[\text{Cu}_2(\text{HL29})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 95 | 3,804 | 92,6-92,9 | 119,0-137,4 | 53 |
| $[\text{Cu}_3(\text{L27})_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 138 | 4,011 | 91,5-93,4 | 127,8-136,1 | 28,5 |
| $[\text{Cu}_2(\text{HL31})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 84 | 3,790 | 92,4-92,7 | 119,8-137,0 | 51,9 |

*) Данные из [360]: Нбпт – 3,5-бипиридин-2-ил-1,2,4-триазол; Наамт – 3,5-бис(аминометил)-1,2,4-триазол; Нпт – 3-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол; Ндаат – 3,5-бис(ацетиламино)-1,2,4-триазол.

**) угол между плоскостями N-Cu-N и N'-Cu'-N'

В трехядерном комплексе $[\text{Cu}_2(\text{HL29})(\text{L29})\text{Cu}(\text{teta})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обменное взаимодействие между ионами $\text{Cu}2$ и $\text{Cu}3$ осуществляется через триазольный мостик, который выполняет $\mu_2\text{-N}_1\text{N}_4$ – мостиковую функцию. Близкий способ координации реализуется для комплексов с мостиковым имидазолом [362]. Для таких систем параметр обменного взаимодействия варьируется в пределах 0 - 88 см^{-1} в зависимости от геометрии координационного полиэдра. В исследуемом комплексе геометрия координационного полиэдра для иона меди $\text{Cu}3$ определяется аксиальным удлинением связи Cu-N_{tr} 2,19 Å, то есть магнитной является dx^2-y^2 орбиталь, ориентация которой не способствует эффективному обмену с ионом $\text{Cu}2$. Очевидно, что этот факт является определяющим для низкого значения обменного параметра.

6.7 Синтез и строение координационных соединений меди(II), никеля(II), кобальта(II) и железа(II) на основе спейсерированных триазолов и оксалат-аниона

Исследование координационных соединений меди(II) с СТ показало, что конформационная подвижность полиметиленового спейсера не позволяет получать биядерные комплексы, в которых роль фрагмента, связывающего два координационных полиэдра, выполняет только углеводородный спейсер, в отличие от ранее описанных комплексов на основе биспиридилпиразолов [72-74]. Данный способ координации спейсерированных триазолов удалось реализовать при использовании дополнительного комплексообразования с оксалат-анионом. Последний выполняет функцию жесткого остова, который задает строение биядерного фрагмента, а донорные атомы соответствующих триазолов дополняют координационную сферу, проявляя тетрадентано-мостиковый способ связывания [363].

Синтез координационных соединений проводили в одну стадию за счет взаимодействия СТ, соли металла и оксалата калия или щавелевой кислоты в соотношении 2 : 2 : 1. Для комплекса меди щавелевая кислота оказалась единственно подходящим источником $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ поскольку при использовании оксалатов калия или натрия последние выступали в роли депротонирующих агентов и кристаллизовались комплексы $[\text{Cu}_2(\text{HL29})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с депротонированной формой лиганда.

Целевые комплексы удалось получить только для триазолов с три- и тетраметилевыми спейсерами. Для **H₂L27** и **H₂L28** реакция приводила к кристаллизации оксалатов соответствующих 3d-металлов.

По данным элементного анализа комплексы имеют состав **[M₂(H₂L29)₂(ox)]A₂·4MeOH** и **[M₂(H₂L30)₂(ox)]A₂·4H₂O·2C₃H₆O**, где М – Cu(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II), А – тетрафтороборат или перхлорат-анион. По данным термогравиметрического исследования разложение комплексов **[Fe₂(H₂L29)₂(ox)](BF₄)₂·4MeOH** и **[Co₂(H₂L29)₂(ox)](BF₄)₂·4MeOH** протекает в три этапа: в интервале температур 45-90 °С происходит удаление четырех внешнесферных молекул метанола, причем процесс протекает без заметных тепловых эффектов, далее в интервале 290-350 °С происходит частичное разложение оксалат-аниона с минимумом на кривой ДТА при 310 °С и при температуре выше 390 °С происходит полное разложение комплексов, переходящее в выгорание органической части молекулы. Десольватация комплексов **[Fe₂(H₂L30)₂(ox)](BF₄)₂·4H₂O·2C₃H₆O** и **[Co₂(H₂L30)₂(ox)](BF₄)₂·4H₂O·2C₃H₆O** протекает в два этапа: в интервале 60-95°С происходит удаление молекул ацетона и в интервале 100-125°С удаляются молекулы воды. Детальное исследование перхлоратных комплексов провести не удалось вследствие взрывного характера разложения выше температур 160-190°С.

ИК-спектры комплексов аналогичны друг другу. Наиболее показательными являются полосы, отвечающие антисимметричным и симметричным колебаниям карбоксильных групп при 1651-1643 см⁻¹ и 1339-1310 см⁻¹ соответственно. Координация металла сопровождается появлением полос в диапазоне 520-505 см⁻¹, отвечающих колебаниям связи М-О. Кроме этого, регистрируются полосы при 1598-1605 и 1554-1561 см⁻¹, отвечающие валентным колебаниям пиридинного и триазольного колец соответственно. Полосы колебаний тетрафтороборат-анионов при 1018-1074 см⁻¹ и перхлорат-анионов при 1088-1049 см⁻¹ указывают на их внешнесферное положение.

По данным РСА комплексы **[M₂(H₂L29)₂(ox)]A₂·4MeOH** имеют однотипное строение. Кристаллы, пригодные для определения молекулярного строения, были выращены для комплексов меди(II), железа(II) и никеля(II). Строение комплекса **[Ni₂(H₂L29)₂(ox)](ClO₄)₂·4MeOH** показано на рисунке 6.16.

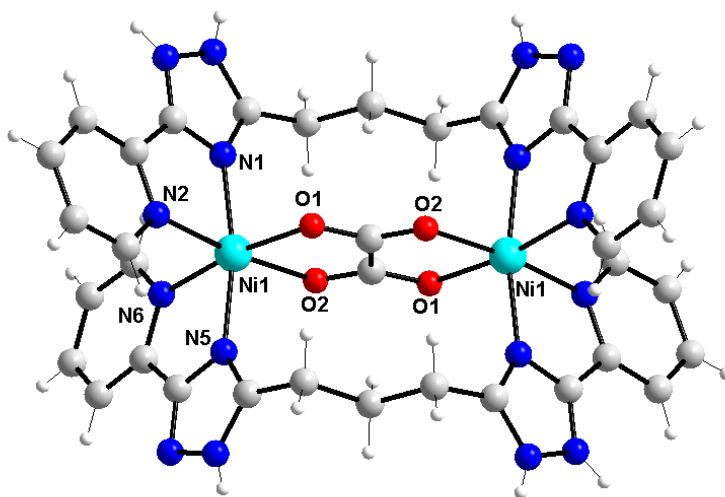


Рисунок 6.16. Структура комплексного катиона $[Ni_2(H_2L29)_2(ox)]^{2+}$.

Комплексные катионы $[M_2(H_2L29)_2(ox)]^{2+}$ указанных соединений имеют биядерное центросимметричное строение. Спейсерированные триазолы выступают в роли мостиковых лигандов, координированных по типу «face-to-face» через аминный и пиридинильный атомы азота пиридилтриазольных фрагментов. Ионы металлов связаны также оксалат анионами, образуя жесткое ядро $M_2(\mu-Ox)$. Центральные атомы находятся в кислородно-азотном псевдооктаэдрическом окружении. Параметры связи координационных полиэдров существенно отличаются при варьировании центрального атома (таблица 6.14.). Так для комплекса железа(II) значения длин связей Fe-N (2,157-2,213 Å) немного выше аналогичных связей с кислородом (2,114-2,120 Å), что указывает на высокоспиновое состояние иона Fe(II). Для комплекса никеля наибольшую длину имеют связи Ni-N_{py} (2,113 и 2,131 Å), в то время как длины остальных координационных связей имеют практически одинаковое значение (2,070-2,079 Å). Координационный полиэдр комплекса меди имеет геометрию тетрагональной бипирамиды вследствие Ян-Теллеровского искажения в направлении N2-Cu-O2. Аксиальные связи немного длиннее (2,128-2,188 Å) аналогичных экваториальных связей (2,069-2,130 Å). Расстояние между ионами металлов лежит в диапазоне 5,394-5,515 Å. Интересной особенностью координационных соединений меди(II) и никеля(II) является распределение одного из двух «кислых» атомов водорода по двум равновероятным позициям в триазольном цикле.

Наиболее важные длины связей (Å) координационных полиэдров в комплексах **K84**, **K85** и **K87**.

| $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L29})_2(\text{ox})](\text{BF}_4)_2$ | | $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L29})_2(\text{ox})](\text{ClO}_4)_2$ | | $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L29})_2(\text{ox})](\text{ClO}_4)_2$ | |
|---|----------|--|------------|--|----------|
| СВЯЗЬ | d, Å | СВЯЗЬ | d, Å | СВЯЗЬ | d, Å |
| Fe1-O1 | 2,114(3) | Ni1-N1 | 2,079(2) | Cu1-O1 | 2,091(5) |
| Fe1-O8 | 2,120(3) | Ni1-N2 | 2,112(2) | Cu1-O2 | 2,188(5) |
| Fe1-N2 | 2,157(3) | Ni1-O1 | 2,0705(19) | Cu1-N9 | 2,069(5) |
| Fe1-N6 | 2,165(3) | Ni1-O2 | 2,073(2) | Cu1-N1 | 2,073(4) |
| Fe1-N5 | 2,197(3) | Ni1-N5 | 2,078(2) | Cu1-N2 | 2,128(7) |
| Fe1-N1 | 2,212(3) | Ni1-N6 | 2,131(2) | Cu1-N8 | 2,130(6) |

Комплексы $[\text{M}_2(\text{H}_2\text{L30})_2(\text{ox})]\text{A}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (M – Co(II), Fe(II), Ni(II)) также имеют однотипное биядерное катионное строение. Строение комплекса кобальта представлено на рисунке 6.17 в качестве примера. Увеличение длины полиметиленового спейсера не приводит к существенным изменениям в способе координации лигандов и строении комплекса, а сказывается в основном на параметрах связи координационных полиэдров.

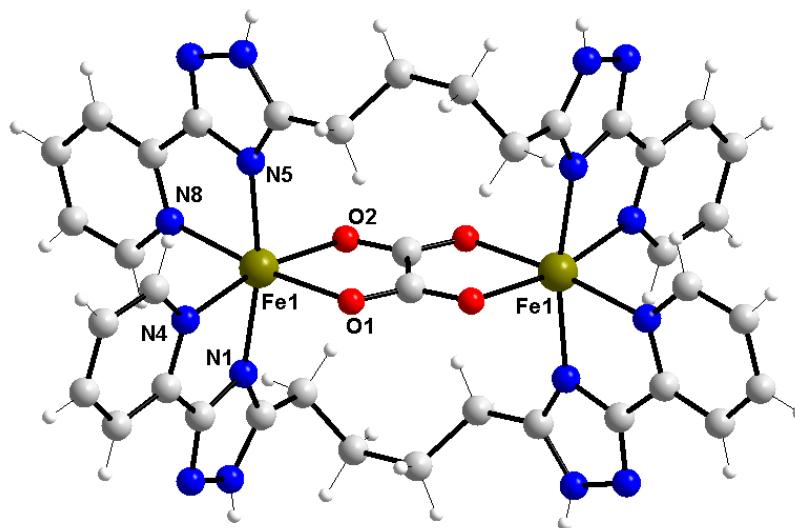


Рисунок 6.17. Строение комплексного катиона $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L30})_2(\text{ox})]^{2+}$.

Центральные атомы находятся в октаэдрическом окружении, образованном атомами азота молекул триазолов и атомами кислорода оксалат-аниона. Средние длины связей координационных полиэдров (таблица 6.5.) увеличиваются в ряду Fe (2,162 Å) > Co (2,131 Å) > Ni (2,089 Å). Значения длин координационных связей

ионов Co(II) и Fe(II) указывают на их высокоспиновое состояние. Расстояние между ионами металлов составляет 5,569 Å (для Fe), 5,522 Å (для Co) и 5,436 Å (для Ni). Большая длина спейсера в **H₂L30** при сохранении жесткой структуры M₂(μ-Ox) приводит к невыгодной заслоненной конформации алифатического спейсера. Кислый атом триазола локализован на одном атоме триазольного кольца, в отличие от триметиленовых гомологов.

Таблица 6.5.

Наиболее важные длины связей (Å) координационных полиэдров в комплексах **K88-K90**.

| [Co ₂ (H ₂ L30) ₂ (ox)](BF ₄) ₂ | | [Fe ₂ (H ₂ L30) ₂ (ox)](BF ₄) ₂ | | [Ni ₂ (H ₂ L30) ₂ (ox)](ClO ₄) ₂ | |
|---|------------|---|------------|--|----------|
| Связь | d, Å | Связь | d, Å | Связь | d, Å |
| Co1-O2 | 2,1117(12) | Fe1-O2 | 2,1204(14) | Ni1-N1 | 2,083(3) |
| Co1-O1 | 2,1246(12) | Fe1-O1 | 2,1534(15) | Ni1-O2 | 2,083(2) |
| Co1-N4 | 2,1310(14) | Fe1-N5 | 2,1736(17) | Ni1-O1 | 2,085(2) |
| Co1-N1 | 2,1365(14) | Fe1-N4 | 2,1737(17) | Ni1-N4 | 2,088(3) |
| Co1-N5 | 2,1402(14) | Fe1-N1 | 2,1764(17) | Ni1-N5 | 2,088(3) |
| Co1-N8 | 2,1426(15) | Fe1-N8 | 2,1772(18) | Ni1-N8 | 2,108(3) |

6.8 Магнитные свойства координационных соединений меди(II), никеля(II), кобальта(II) и железа(II) на основе спейсерированных триазолов и оксалат-аниона

Координационные соединения переходных металлов, построенных на основе оксалат-анионов, являются традиционным объектом для поиска магнито-структурных корреляций. Большая часть, описанных в литературе оксалатных комплексов имеет полимерное строение. Лишь незначительное число соединений имеет дискретное строение, поэтому магнетохимические исследования синтезированных оксалатных димеров представляет значительный интерес [364].

Изучение магнитной восприимчивости комплексов проводили в температурном диапазоне 2-295 К. Температурная зависимость эффективного магнитного момента и полевая зависимость намагниченности комплекса **[Fe₂(H₂L29)₂(ox)](BF₄)₂·4MeOH** представлена на рисунке 6.18. Магнитный момент плавно уменьшается при охлаждении от μ_{эфф} = 7,9 М.Б. при комнатной температуре

до $\mu_{\text{эфф}} = 1,3$ М.Б. при 2 К. На кривой χ - T наблюдается максимум при $T = 26$ К. Полученные данные указывают на реализацию антиферромагнитного взаимодействия между парамагнитными центрами. Полевая зависимость намагниченности, измеренной при низкой температуре ($T = 2,0$ и $4,6$ К), указывает на наличие парамагнитной примеси. При низкой температуре парамагнитная примесь приводит к возрастанию значения магнитной восприимчивости согласно закону Кюри. Природу примеси трудно идентифицировать: она может быть вызвана наличием мономерных комплексов или быть результатом частичного окисления ионов Fe(II) до Fe(III). Экспериментальные данные были смоделированы стандартным методом с использованием гамильтониана (6.7) ($S_1 = S_2 = 2$) [203].

$$\begin{aligned} \hat{H}_a = & -J\hbar^{-2}(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2) + \mu_B B_a \hbar^{-1} g_{\text{Fe}}(\hat{S}_{1,a} + \hat{S}_{2,a}) \\ & + D_{\text{Fe}} \hbar^{-2}(\hat{S}_{1,z}^2 - \hat{S}_1^2/3) + D_{\text{Fe}} \hbar^{-2}(\hat{S}_{2,z}^2 - \hat{S}_2^2/3) \end{aligned} \quad (6.7)$$

где ($a = x, y, z$). Аппроксимация данных магнитной восприимчивости и намагниченности была выполнена путем минимизации функционала, учитывающего ошибки для χ и M .

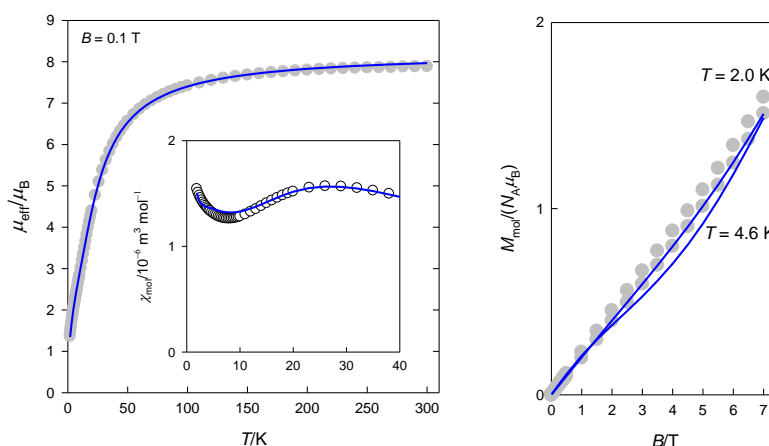


Рисунок 6.18. Температурная зависимость эффективного магнитного момента, магнитной восприимчивости и намагниченности комплекса $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L29})_2(\text{ox})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{MeOH}$.

В результате моделирования были получены следующие значения параметров гамильтониана: $-2J = -5,0 \text{ см}^{-1}$, $g = 2,018$, расщепление в нулевом поле $D = 7,4 \text{ см}^{-1}$, возмущение внешним полем $zj = 0,12 \text{ см}^{-1}$, мольная доля парамагнитной примеси $\chi_{\text{р}} = 0,022$. Полученное значение параметра обменного взаимодействия согласуется с

положением максимума на кривой χ -T [203]. Значение параметра расщепления в нулевом поле D типично для соединений Fe(II) [365].

Магнитное поведение комплекса $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L30})_2(\text{ox})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ в целом, аналогично триметиленовому аналогу. Температурные зависимости соответствующих характеристик представлены на рисунке 6.18.

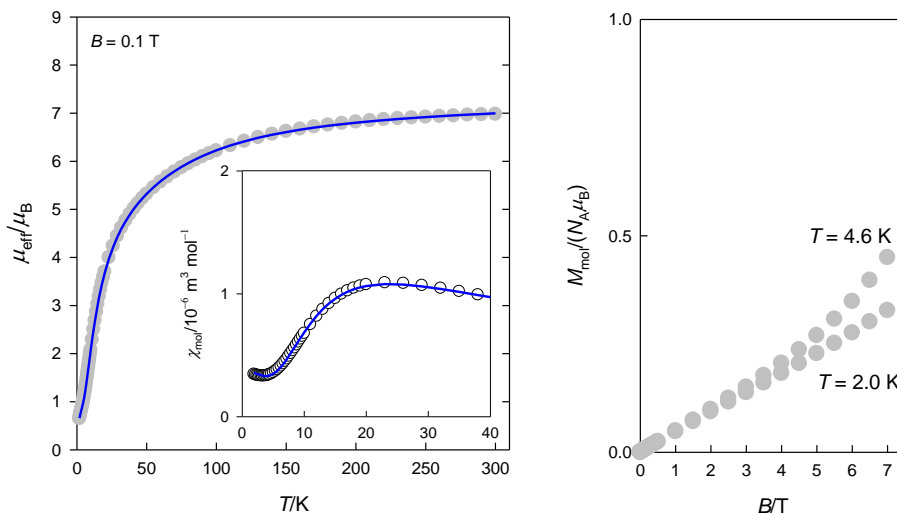


Рисунок 6.18. Температурная зависимость эффективного магнитного момента, магнитной восприимчивости и намагниченности комплекса $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L30})_2(\text{ox})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

Значение эффективного магнитного момента при комнатной температуре и при 2 К ниже аналогичных значений для $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L29})_2(\text{ox})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{MeOH}$. Это указывает на меньшее содержание парамагнитной примеси. Результаты моделирования с использованием вышеуказанного гамильтониана приводят к следующим параметрам последнего: $-2J = -2,70 \text{ см}^{-1}$, $g = 2,052$, $D = -58,4 \text{ см}^{-1}$, $z_j = -0,26 \text{ см}^{-1}$, $\chi_{\text{PI}} = 0,014$. Обращает на себя внимание, что значение параметра расщепления в нулевом поле для двух комплексов отличается не только по значению, но и по знаку. Причина этого кроется в особенностях геометрического строения координационных полиэдров. Комплексы $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L29})_2(\text{ox})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{MeOH}$ и $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L30})_2(\text{ox})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ имеют по данным РСтА очень близкие значения валентных углов в координационном полиэдре, однако длины связей существенно отличаются. Для триметиленового производного связи Fe-N более асимметричны чем Fe-O. В то время как для комплекса $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L30})_2(\text{ox})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ наблюдается обратная картина - связи железо-азот более симметричны, по сравнению с менее симметричными связями Fe-O.

Как известно, в октаэдрическом поле основной электронный терм для электронной конфигурации $d^6 - {}^5T_{2g}$. Он претерпевает расщепление на несколько подуровней в результате спин-орбитального взаимодействия. Известно, что понижение симметрии при переходе к геометрии сжатой тетрагональной бипирамиды, приводит к тому, что основным является 5E_g терм, содержащий десять мультиплетов, что не соответствует формализму спин-гамильтониана. Напротив, для вытянутой квадратной бипирамиды основой терм ${}^5B_{2g}$ расщепляется на мультиплеты Γ_4 , Γ_5 , и $\{\Gamma_1, \Gamma_2\}$ вследствие спин-орбитального взаимодействия, отвечающие формализму спинового гамильтониана. Разница уровней Γ_4 (основной) и Γ_5 (дважды-вырожденный, возбужденный) дает значение D , которое имеет положительное значение [366]. Неэквивалентность связей Fe-O, наблюдающаяся для $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L30})_2(\text{ox})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, усиливает снятие вырождения. В результате расщепления нижние по энергии мультиплеты отвечают формализму спин-гамильтониана и могут быть использованы в качестве базиса при его решении. В данном случае значение параметра расщепления в нулевом поле имеет отрицательное значение. При значении поля $F_4(\text{N}) = 8000 \text{ см}^{-1}$, $F_4(\text{O1}) = 6500 \text{ см}^{-1}$ и $F_4(\text{O2}) = 6000 \text{ см}^{-1}$ рассчитанное значение D/hc составляет -72 см^{-1} . Кроме этого параметр D определяется также расстоянием между центральным атомом и донорными атомами, поэтому экспериментальные значения могут варьироваться в широких пределах.

Исследование магнитного поведения комплексов кобальта указывает на реализацию слабых антиферромагнитных взаимодействий (уменьшение магнитного момента и максимум на кривой χ -T) между парамагнитными центрами аналогично соединениям железа, но при этом значительная анизотропия иона Co(II) приводит к большому значению параметра расщепления в нулевом поле (рисунок 6.20). Параметры спинового гамильтониана, полученные в результате наилучшего приближения имеют следующие значения:

Комплекс $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L29})_2(\text{ox})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{MeOH}$: $-2J = -10,5 \text{ см}^{-1}$, $g = 2,60$, $D = 59,8 \text{ см}^{-1}$;

Комплекс $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L30})_2(\text{ox})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$: $-2J = -9,12 \text{ см}^{-1}$, $g = 2,70$, $D = 59,2 \text{ см}^{-1}$.

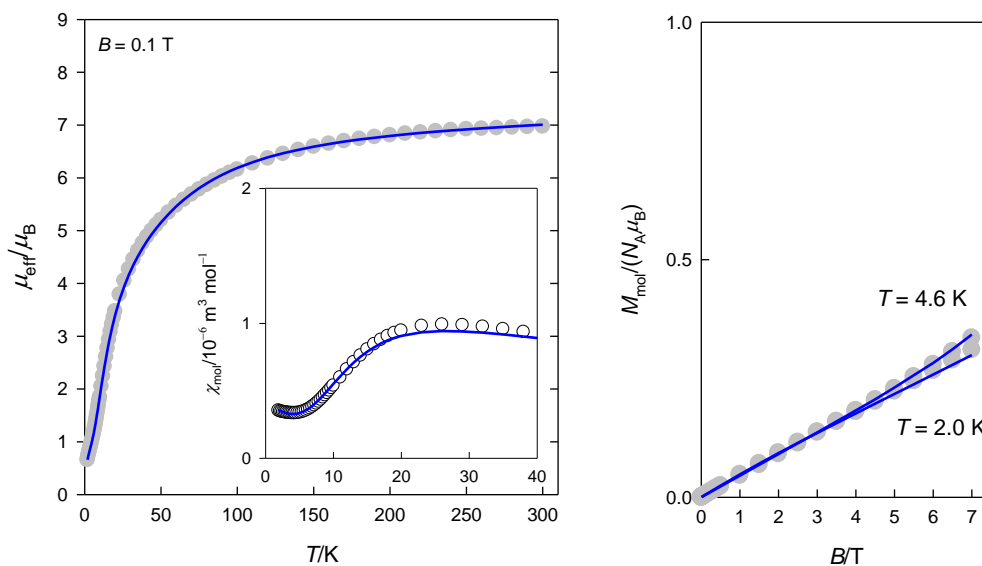


Рисунок 6.20. Температурная зависимость эффективного магнитного момента, магнитной восприимчивости и намагниченности комплекса $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L29})_2(\text{ox})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{MeOH}$.

Моделирование с позиций теории кристаллического поля при значениях $F_4(\text{N}) = 8000 \text{ см}^{-1}$ и $F_4(\text{O1}) = 6000 \text{ см}^{-1}$ предсказывает расщепление невырожденного основного состояния $^4\text{В}$ на Γ_6 (основной) и Γ_7 мультиплеты, распложенные на $D = 232 \text{ см}^{-1}$. С позиций формализма спинового гамильтониана прогнозируемое значение D составляет 138 см^{-1} . Иными словами наблюдаемое высокое значение параметра расщепления в нулевом поле согласуется с положениями теории кристаллического поля.

Характер температурной зависимости магнитной восприимчивости комплексов никеля свидетельствует о реализации более сильного обменного взаимодействия между ионами металлов. При комнатной температуре значение эффективного магнитного момента составляет 4,4 М.Б., что немного выше чисто спинового значения. Максимум на кривой χ - T наблюдается при 40-50 К. Для адекватной обработки экспериментальных значений восприимчивости биядерных комплексов никеля(II) в модель обмена было включено расщепление в нулевом поле. Параметры наилучшего приближения имеют следующие значения:

$[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L29})_2(\text{ox})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{MeOH}$: $-2J = -40,0 \text{ см}^{-1}$, $g = 2,34$, $D = 13,9 \text{ см}^{-1}$,

$[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L30})_2(\text{ox})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$: $-2J = -36,6 \text{ см}^{-1}$, $g = 2,29$, $D = 16,0 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, магнитные взаимодействия, реализующиеся в никелевых димерах, представляют собой сочетание расщепления в нулевом поле и антиферромагнитного обмена. Однако значение параметра D является сомнительным, и может быть расценено как указание на реализацию заметного расщепления в нулевом поле для данных соединений и неадекватность модели изотропного обмена. Величина параметра обмена имеет типичное значение для биядерных комплексов никеля с оксалатным мостиком и с октаэдрическим хромофором NiN_4O_2 [364].

Исследование криомагнитного поведения комплекса меди(II) дало достаточно неожиданные результаты. Магнитный момент комплекса остается практически постоянным (2,59 М.Б.) до 10 К и незначительно уменьшается при охлаждении до 2 К, что указывает на реализацию очень слабого обменного взаимодействия между центральными атомами (рисунок 6.21). Моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости по уравнению Блинни-Бауэrsa дает следующие значения параметров: $-2J = -1,6 \text{ см}^{-1}$ и $g = 2,10$. Значение параметра $-2J$ оказалось неожиданно маленьким, поскольку для большинства мостиковых оксалатных димеров меди(II) обменный параметр достигает 400 см^{-1} .

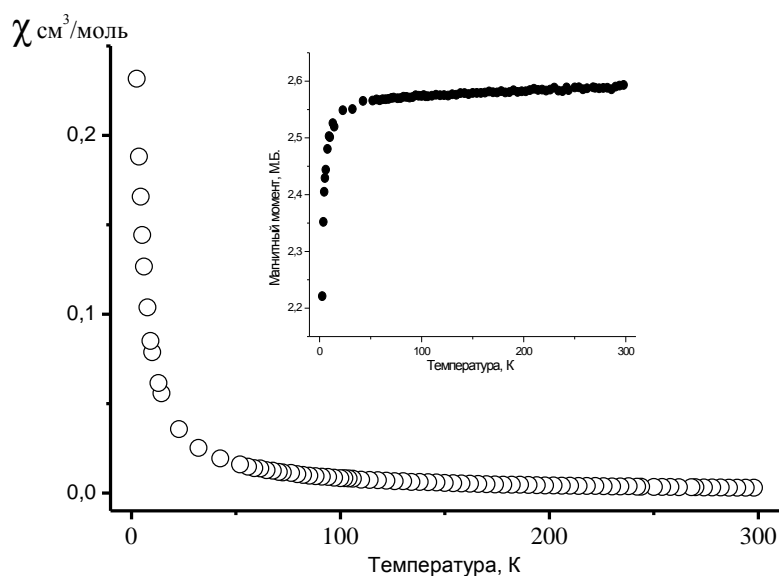


Рисунок 6.21. Температурная зависимость магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L29})_2(\text{ox})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{MeOH}$.

Известно, что в ряду одноступенчатых координационных соединений Fe(II) - Co(II) - Ni(II) - Cu(II) обменный параметр увеличивается. Сравнение полученных зна-

чений $-2J$ исследуемых оксалатных димеров свидетельствует о нарушении данной закономерности. Причиной аномального поведения медного комплекса вероятнее всего, является аксиальное вытягивание координационного полиэдра, приводящее к тому, что один из атомов кислорода мостикового оксалат-аниона лежит в экваториальной плоскости полиэдра, а второй – в аксиальном положении. Такое искажение приводит к тому, что магнитная орбиталь $d_{x^2-y^2}$ располагается в направлении, перпендикулярном МО оксалат-аниона, что не способствует их эффективному перекрыванию. Таким образом, оксалат-анион в медном комплексе не является эффективным каналом обменного взаимодействия, что и приводит к низкому значению $-2J$. Следует отметить, что аналогичное поведение оксалатных комплексов меди отмечалось ранее [364, 367].

6.9 Координационные соединения меди(II) с 1,3-(бис(5-(2-пиримидин)-1,2,4-триазол-3-ил)пропана

В продолжение исследований факторов, определяющих координационные возможности спейсерированных триазолов, было изучено взаимодействие 1,3-(бис(5-(2-пиримидин)-1,2,4-триазол-3-ил)пропана, имеющего дополнительные донорные возможности, с солями меди(II) [368].

Реакция нитрата меди(II) с H_2L31 приводит к образованию катионного комплекса состава $[Cu(H_2L31)NO_3]NO_3$. Строение комплексного катиона представлено на рисунке 6.22. Спейсерированный триазол координирован в мононуклеирующей тетрадентатной протонированной форме. Координационный полиэдр кроме донорных атомов H_2L31 образован атомом кислорода нитрат-аниона. Следует отметить, что расстояние Cu-O2 составляет всего 2,602 Å, что указывает на возможность реализации дополнительной координационной связи с реализацией бидентатной координации нитрат-аниона.

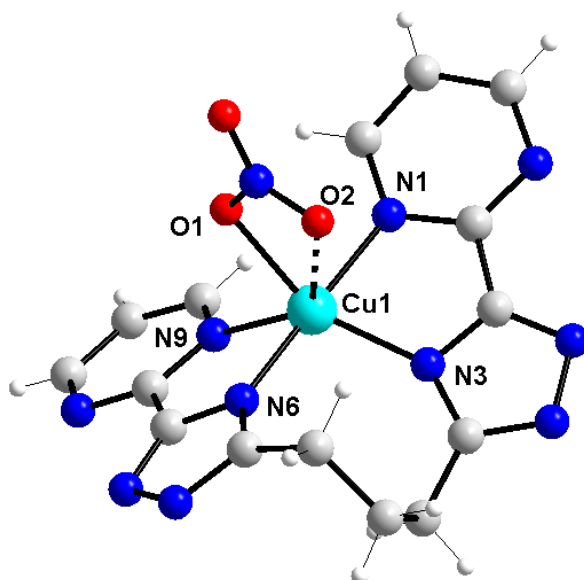


Рисунок 6.22. Строение комплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L31})\text{NO}_3]\text{NO}_3$. Значения длин координационных связей (Å) Cu1-N6 1,9502(17), Cu1-N3 1,9950(16), Cu1-N1 2,0205(17), Cu1-O1 2,1060(14), Cu1-N9 2,1983(17).

Геометрия координационного полиэдра с учетом монодентатной координации NO_3^- может быть описана как промежуточная между тригональной бипирамидой и тетрагональной пирамидой ($\tau = 0,52$). Некоординированный нитрат-анион занимает полости кристаллической решетки и удерживается кроме электростатического притяжения водородными связями с атомами азота триазольного кольца.

Реакция $\text{H}_2\text{L31}$ с хлоридом и перхлоратом меди(II) приводит к кристаллизации комплексов с депротонированной формой лиганда даже при эквимольном соотношении реагентов. Очевидно, что данный факт связан с большей, по сравнению с $\text{H}_2\text{L29}$, основностью пиримидинового производного. При взаимодействии $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с $\text{H}_2\text{L31}$ был выделен пентаядерный комплекс состава $[\mu\text{-CuCl}_2(\mu\text{-Cl}\{\text{Cu}_2(\text{HL31})_2\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}\})]\text{H}_2\text{O}$. По данным РСА координационное соединение имеет centrosymmetric строение, в котором два биядерных фрагмента соединены мостиком CuCl_2 . Строение комплекса **K91** представлено на рисунке 6.23.

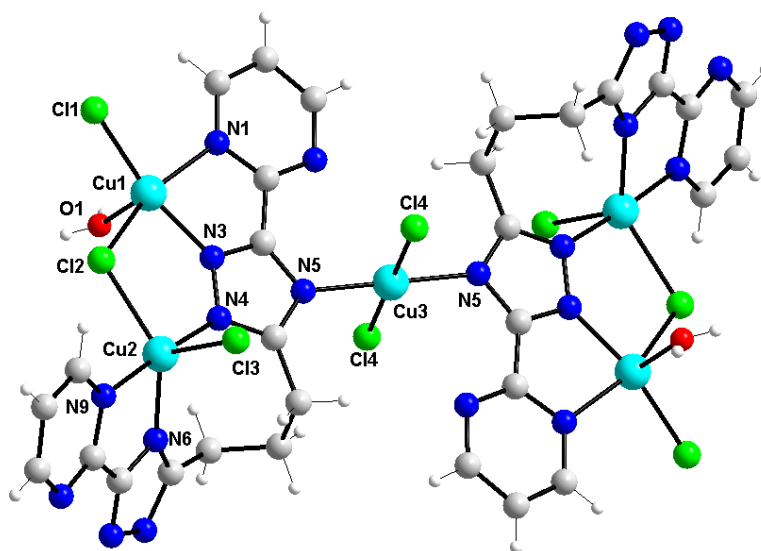


Рисунок 6.23. Структура комплекса $[\mu\text{-CuCl}_2(\mu\text{-Cl}\{\text{Cu}_2(\text{HL31})_2\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}\})]\text{H}_2\text{O}$. Значения длин координационных связей [Å]: Cu1-N3 1,946(4), Cu1-N1 2,113(4), Cu1-O1 2,172(5), Cu1-Cl1 2,2158(13), Cu1-Cl2 2,3145(12), Cu2-N4 1,974(4), Cu2-N9 2,006(4), Cu2-N6 2,015(4), Cu2-Cl2 2,3652(13), Cu2-Cl3 2,4110(14), Cu3-N5 1,974(4), Cu3-Cl4 2,2790(13), Cu3-Cl4 2,2790(13).

Биядерные фрагменты имеют строение близкое комплексу **K78**. Ионы меди имеют неэквивалентное окружение и связаны двойным мостиком за счет депротонированного триазольного кольца и хлорид аниона. Координационная сфера иона Cu1 образована атомами N1 и N3 спейсерированного триазола, хлорид-ионами Cl1 и Cl2, а также атомом кислорода молекулы воды. Геометрия координационного полиэдра близка к тетрагональной пирамиде ($\tau = 0,05$) с атомом O1 в вершине пирамиды. Координационные связи заметно различаются по длине и варьируют в пределах 1,946-2,315 Å.

Ион меди Cu2 находится в центре искаженной тригональной бипирамиды ($\tau = 0,57$) с атомами N4 и N9 в ее вершинах. Атом меди слегка приподнят над основанием пирамиды на расстояние 0,257 Å. Длины связей Cu-N заметно короче (1,974-2,015 Å) связей Cu-Cl (2,365-2,411 Å). Пятичленный металлоцикл ClCu₂N₂ имеет практически плоское строение, наибольшее отклонение не превышает 0,05 Å. Валентные углы CuNN заметно ассиметричны и имеют значения 119,37° и 134,72°. Расстояние Cu...Cu составляет 3,718 Å. Депротонирование триазольного кольца приводит к делокализации двойных связей, что проявляется в выравнивании длин

связи данного цикла по сравнению со вторым триазольным кольцом, остающимся в протонированной форме.

Образование пятиядерного комплекса происходит за счет связывания двух биядерных фрагментов ионом меди Cu_3 . Последний имеет координационное число четыре, реализуемое за счет координирования атомов N5 депротонированного триазольного кольца и двух хлорид-анионов. Таким образом, на примере триазольного кольца $\text{C}_5\text{N}_3\text{N}_4\text{N}_5\text{C}_6$ реализуется μ_3 -N1N2N4 способ координации, довольно редко наблюдающийся для замещенных триазолов. Реализация [4+0] способа координации иона Cu_3 вероятно связана со стерическими факторами. Расстояния $\text{Cu}1\dots\text{Cu}3$ и $\text{Cu}2\dots\text{Cu}3$ составляют соответственно 5,748 и 6,013 Å.

Взаимодействием перхлората меди(II) с **H₂L31** был выделен биядерный комплекс $[\text{Cu}_2(\text{HL31})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, имеющий по данным РСТА строение, аналогичное ранее описанным димерам $[\text{Cu}_2(\text{HL29})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рисунк 6.24). Расстояние между центральными атомами составляет 3,79 Å. Геометрия координационных полиэдров может быть охарактеризована как искаженная тетрагональная пирамида ($\tau = 0,42$ и $0,48$).

Магнитное поведение $[\text{Cu}_2(\text{HL31})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в целом аналогично свойствам комплексов $[\text{Cu}_2(\text{HL29})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и хорошо описывается в рамках модифицированного уравнения Блинни-Бауэrsa со следующими параметрами спинового гамильтониана: $g = 2,03$ и $-2J = 84 \text{ см}^{-1}$. Меньшее значение параметра обменного взаимодействия может быть связано с двумя факторами: большей асимметрией центрального металлоцикла вследствие неравноценности углов CuNN и электроакцепторным действием дополнительного атома азота, уменьшающего электронную плотность в канале обмена.

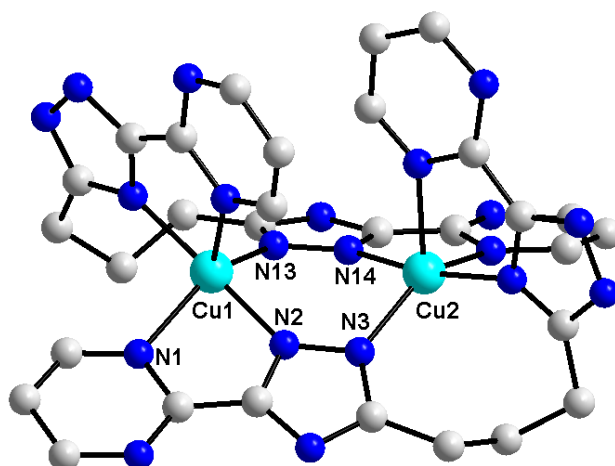


Рисунок 6.24. Структура комплекса $[\text{Cu}_2(\text{HL31})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Значения длин координационных связей (Å): Cu1-N2 1,95(12), Cu1-N13 1,99(12), Cu1-N12 1,99(12), Cu1-N1 2,11(15), Cu1-N9 2,18(14), Cu2-N7 1,98(13), Cu2-N14 1,97(11), Cu2-N16 2,00(19), Cu2-N3 2,00(15), Cu2-N8 2,18(11).

Температурная зависимость магнитной восприимчивости комплекса $[\mu\text{-CuCl}_2(\mu\text{-Cl}\{\text{Cu}_2(\text{HL31})_2\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}\})]\text{H}_2\text{O}$ была исследована в интервале температур 2–300 К. При комнатной температуре значение эффективного момента, составляет 3,9 М.Б., что близко к ожидаемому значению для пяти изолированных ионов меди(II).

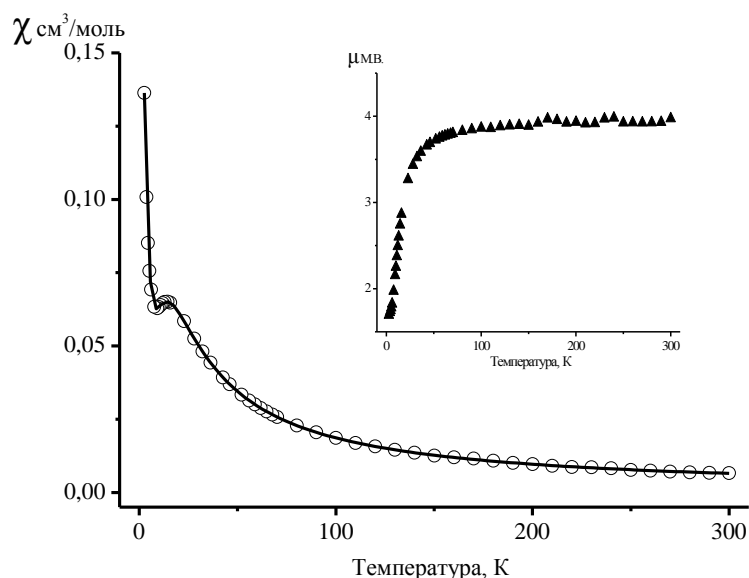


Рисунок 6.25. Температурная зависимость магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента комплекса $[\mu\text{-CuCl}_2(\mu\text{-Cl}\{\text{Cu}_2(\text{HL31})_2\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}\})]\text{H}_2\text{O}$.

Уменьшение температуры сопровождается уменьшением $\mu_{\text{эфф}}$ до 1,7 М.Б. при 2 К, что указывает на реализацию антиферромагнитного взаимодействия между пара-

магнитными центрами. На кривой χ -T при уменьшении температуры наблюдается сначала плавное, а ниже 22 К резкое увеличение значения магнитной восприимчивости.

Спиновой гамильтониан для пятиядерного комплекса имеет следующий вид:

$$\hat{H} = -2J_1(S_{Cu1}S_{Cu2}) - 2J_2(S_{Cu1}S_{Cu3} + S_{Cu2}S_{Cu3}) \quad (6.8)$$

где $-2J_1$ – обменный параметр для пары Cu1 и Cu2, $-2J_2$ – обменный параметр для пар Cu1 и Cu3, Cu2 и Cu3. Решение такого гамильтониана представляет собой нетривиальную задачу, поэтому его параметры определяли исходя из следующих приближений. Учитывая, что расстояние между ионами Cu1 и Cu2 существенно меньше расстояний Cu1-Cu3 и Cu2-Cu3 основной вклад в интенсивность обменных взаимодействий будет давать обмен через μ_2 -N1N2 мостик т.е. $-2J_1 > -2J_2$. Таким образом, в первом приближении взаимодействием между терминальными и центральным ионами меди(II) можно пренебречь, что позволяет формально описать пятиядерный комплекс как совокупность двух биядерных и одного моноядерного комплекса. При таком подходе можно за основу взять модифицированное уравнение Блيني-Бауэрса. Выражение для определения магнитной восприимчивости в таком случае принимает следующий вид:

$$\chi = 2 \times \frac{2N\mu^2 g_{Cu1,Cu2}^2}{kT} \frac{1}{3 + \exp(-2J/kT)} + \frac{N\mu^2 g_{Cu3}^2}{4kT} \quad (6.9)$$

Взаимодействие между биядерными фрагментами и центральным ионом меди можно представить во втором порядке приближения как возмущение молекулярным полем, которое может быть представлено с помощью уравнения (6.10)

$$\chi_M = \frac{\chi}{1 - \frac{2J_2 \chi'}{N\mu^2 g^2}} \quad (6.10)$$

где $2J_2$ параметр обмена между парами ионов Cu1-Cu3 и Cu2-Cu3 соответственно [202, 203].

Моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости с учетом предложенных уравнений дает хорошую сходимость экспериментальных и теоретических данных при следующих параметрах: $g_{Cu1,Cu2} = 2,04$; $g_{Cu3} = 2,08$; $-2J_1 = 22,1 \text{ см}^{-1}$; $-2J_2 = 1,65 \text{ см}^{-1}$. Следует отметить, что полученные значения параметров обмена через μ_2 -N1N2 и μ_2 -N1N4 мостики практически совпадают со значениями,

полученными для $[\text{Cu}_2(\text{HL29})\text{Cl}_3]\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cu}_2(\text{HL29})(\text{L29})\text{Cu}(\text{teta})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с аналогичными каналами обмена.

Таким образом, исследование особенностей строения координационных соединений 3d-металлов с бис(пиридин-2-ил)-(1,2,4-триазол-3-ил)алканами показало более широкие, по сравнению с ранее описанными бис((3-(пиридин-2-ил)пиразол-1-ил)алканами, координационные возможности изучаемых гетероциклов. Такое поведение связано с возможностью альтернативной координации триазольного кольца за счет аминного и/или гидразинного атомов азота, а также возможностью координироваться как в протонированной, так и депротонированной формах. Многообразие способов координации, обнаруженных при исследовании, представлено на схеме 6.1. При одинаковых синтетических условиях определяющую роль в геометрии координационного полиэдра играет длина полиметиленового спейсера, с возрастанием которой для пентакоординированных комплексов меди(II) возрастает устойчивость тригональной бипирамиды. Получение полиядерных комплексов связано, в первую очередь, с мостиковой функцией триазольного кольца. Алифатический спейсер может выступать в роли мостикового фрагмента только при наличии дополнительных стабилизирующих факторов, одним из которых может служить введение дополнительного жесткого лиганда (комплексы $[\text{M}_2(\text{H}_2\text{L29})_2(\text{ox})]\text{A}_2 \cdot 4\text{MeOH}$ и $[\text{M}_2(\text{H}_2\text{L30})_2(\text{ox})]\text{A}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$). В некоторых случаях дополнительным фактором, определяющим способ координации, является природа внешнесферного аниона, которая проявляется в стабилизации той или иной структуры за счет дополнительной координации центрального атома. Следует отметить также роль природы центрального атома, геометрические предпочтения которого могут сказываться на способе координации спейсированного триазола, что наблюдалось при изучении комплексов меди(II) и кобальта(II) с бис(пиридин-2-ил)-(1,2,4-триазол-3-ил)метаном.

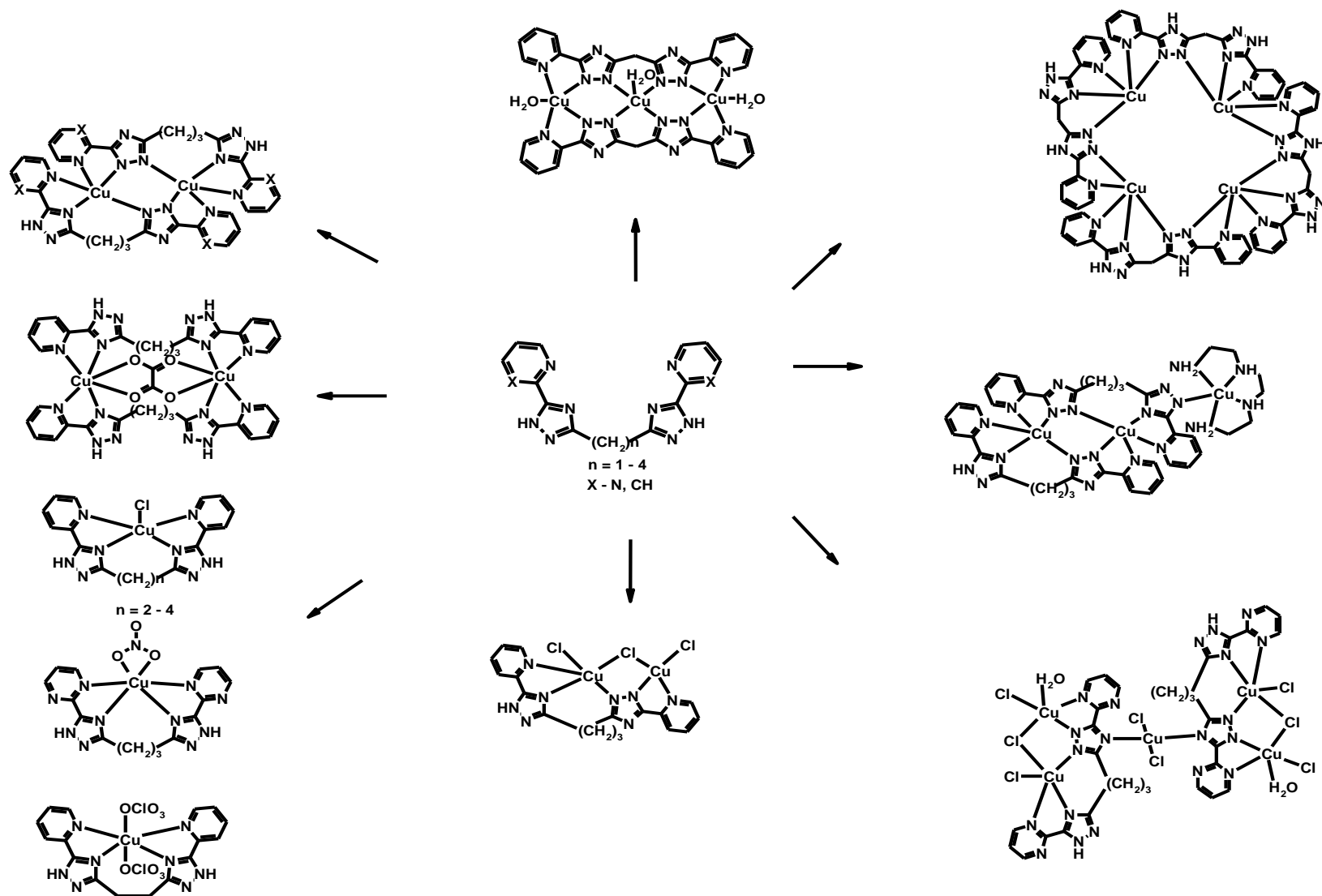


Схема 6.1. Особенности координации спейсированных пиридилтриазолов.

6.10 Краткие выводы к главе 6

1. Синтезированы и охарактеризованы новые спейсерированные производные азолов – биспиридилтриазолилалканы, в которых два пиридилтриазольных фрагмента соединены алифатической цепочкой различной длины. Изучено комплексообразование указанных лигандов с медью(II) и рядом других 3d-металлов. Показано, что спейсерированные триазолы могут служить удобными матрицами для синтеза полиядерных комплексов без использования сольвотермальных методов. Синтезировано и охарактеризовано спектральными методами 22 новых моно- и полиядерных координационных соединения. Установлены их состав, способы координации лигандов изучены физико-химические и биологические свойства.

Методом рентгеноструктурного анализа установлены факторы, определяющие особенности координации спейсерированных триазолов, среди которых наиболее важными являются:

а) Наличие «кислого» атома водорода в гетероцикле, определяющее возможность координации в молекулярной и анионной формах.

б) Длина алифатического спейсера, определяющая моно- или полилинулеирующий способ координации и геометрию координационного полиэдра.

в) Природа внешнесферного-аниона, которая проявляется в стабилизации той или иной структуры за счет дополнительной координации центрального атома.

г) Дентатная ненасыщенность спейсерированных триазолов, позволяющая получать комплексы более высокой ядерности за счет дополнительного присоединения ионов металлов.

2. Установлено, что в полиядерных комплексах меди(II) реализуется антиферромагнитное взаимодействие между парамагнитными центрами. Значение обменного параметра определяется геометрическими особенностями координационного полиэдра и мостикового фрагмента. Наибольшие значения $-2J$ получены для соединений, особенности строения которых обеспечивают наиболее эффективное перекрывание магнитных орбиталей. Показано, что для комплексов с двойным мостиком обменное взаимодействие в несколько раз интенсивнее комплексов с одиноким триазольным мостиком.

3. Показано, что моноядерные комплексы меди(II) с молекулярной формой триазола проявляют умеренную противогрибковую активность, возрастающую при увеличении длины алифатического мостика.

ГЛАВА 7.

Координационные соединения лантанидов и спейсерированных пиридилтриазолов

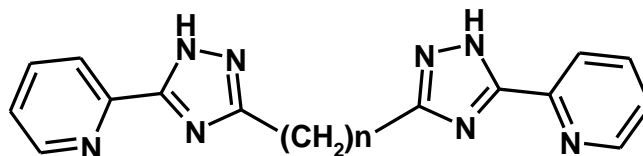
Целенаправленный синтез люминесцентных материалов на основе 4f-металлов это сложная задача, решение которой достигается за счет комбинации многих факторов, среди которых выбор подходящих лигандов является определяющим. Молекулярный дизайн подходящих лигандов основывается на нескольких требованиях к таким системам. Лиганды должны:

1. быть полидентатными, для предотвращения координации молекул растворителей ионом лантанида;
2. обеспечивать эффективное поглощение энергии возбуждения и ее передачу на излучающий уровень иона лантанида;
3. обеспечивать другие специфические свойства (летучесть, термостабильность, проводящие свойства) [117, 118].

Наиболее изученными являются комплексы N-гетероциклов: пиридина, би-пиридила, фенантролина, бензимидазола, оксазолина, гидроксихинолина и др. Для получения термодинамически стабильных комплексов данные гетероциклы обычно комбинируют с O-донорными производными (дикетоны, карбоксилаты). Данные пролиганды являются не только структурообразующими, но и способны эффективно поглощать энергию, необходимую для возбуждения фотолюминесценции [270, 271].

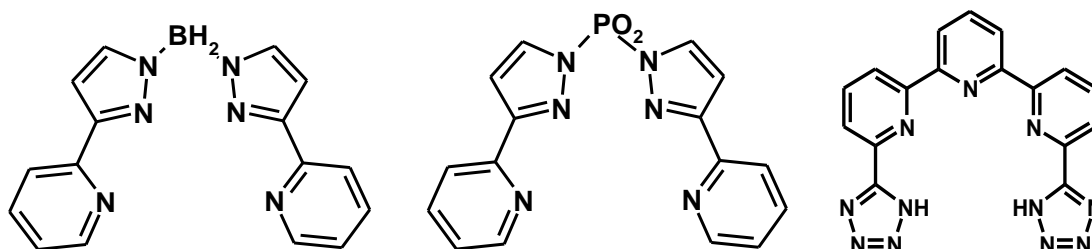
В главе 4 был продемонстрирован высокий сенсibiliзирующий эффект нового класса дополнительных лигандов на основе пиридилтриазолов. Среди основных факторов, способствующих увеличению интенсивности фотолюминесценции, оказалась асимметрия лиганда, способствующая снятию запрета на электронные $f-f$ переходы. Однако даже высокая интенсивность фотолюминесценции твердых образцов не позволила создать эффективные электролюминесцентные устройства на основе данных координационных соединений. Как уже отмечалось ранее, основной причиной такой ситуации оказалась низкая пленкообразующая способность таких комплексов. Очевидно, что дальнейшее модифицирование пиридилтриазолов является одним из путей решения данной задачи. Очевидно, что спейсерированные пи-

ридилтриазолы представляют перспективный класс пролигандов, которые позволят решить поставленные задачи, поскольку при сохранении пиридилтриазольных фрагментов возможно варьирование липофильных свойств за счет изменения длины алифатической цепочки.



$$n = 1-4$$

Следует отметить, что идея использования спейсерированных пиридиллазолов для сенсбилизации ионной люминесценции лантанидов уже оправдала себя на примере пиридилпиразолов и пиридилтетразолов следующего строения.



В работах [174, 369, 370] была продемонстрирована высокая эффективность указанных лигандов не только для вытеснения молекул воды и спирта из координационной сферы, но и для эффективного переноса энергии возбуждения от лигандов к иону лантанида. Несмотря на высокие показатели люминесценции для описанных соединений, информация об использовании комплексов данного типа в качестве эмиттеров ОЭЛУ крайне ограничена.

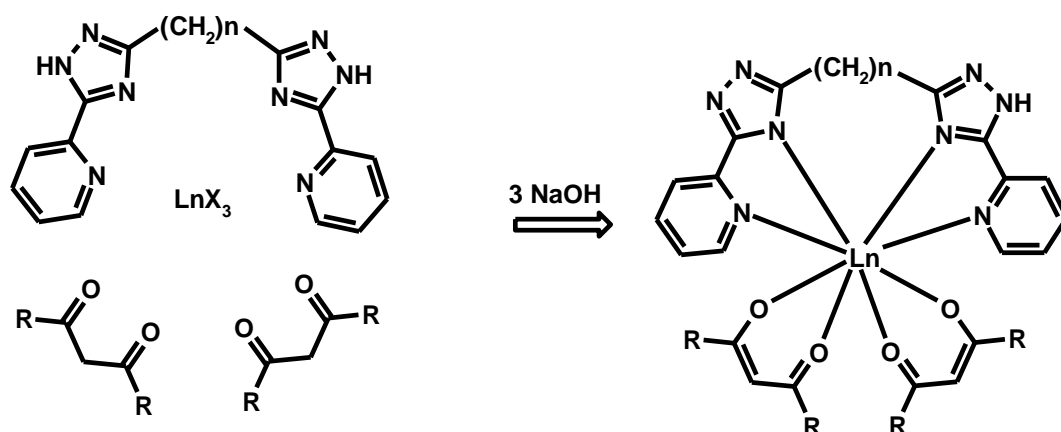
В главе 6 было показано разнообразие способов координации биспиридин-триазолилалканов. Очевидно, что мононуклеирующий способ координации является наиболее предпочтительным с точки зрения дизайна эффективных люминофоров. Однако использование одной молекулы спейсерированного пиридилтриазола не позволяет полностью реализовать высокие координационные возможности ионов лантанидов. Следовательно при синтезе соответствующих координационных соединений необходимо использование дополнительных хелатоформных лигандов, в роли которых могут выступать как еще одна молекула биспиридинтриазолилалкана, так и β -дикетоны. Данный синтетический подход позволяет в широких преде-

лах варьировать как электронное строение, так и топологию координационных соединений, что, в конечном итоге, оказывает влияние на фотофизические свойства последних. Немаловажным фактором, определяющим интерес к спейсерированным пиридилтриазолам, является наличие «кислого» атома водорода, позволяющее синтезировать как катионные, так и молекулярные комплексы, и создавать люминофоры для неполярных и полярных сред. И, наконец, возможность постепенного увеличения длины спейсера, позволяет плавно увеличивать липофильность целевых комплексов, что, по имеющимся данным, способствует увеличению качества тонких пленок [271].

7.1 Синтез и исследование молекулярных гетеролигандных комплексов лантанидов, биспиридинтриазолилалканов и β -дикетонов

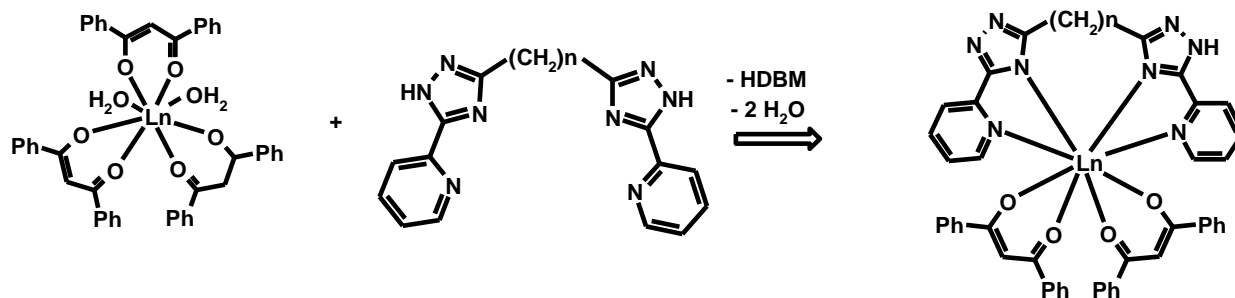
7.1.1 Синтез и ИК и ТГ характеристика комплексов лантанидов, биспиридинтриазолилалканов и β -дикетонов

Целевые координационные соединения **K94-K123** [213, 371-373] были получены с хорошим выходом взаимодействием хлоридов или нитратов соответствующих лантанидов, β -дикетона и биспиридинтриазолилалкана в мольном соотношении 1:2:1 в спиртовом растворе. Реакцию проводили в присутствии трех эквивалентов гидроксида натрия, который обеспечивал депротонирование лигандов.



Высокая хелатирующая способность биспиридинтриазолилалканов позволила получить ряд комплексов взаимодействием трисдibenзоилметанатов европия и самария с эквивалентным количеством биспиридинтриазолилалкана. В ходе реакции, наряду с отщеплением молекул воды, происходило отщепление одной моле-

кулы дибензоилметана с одновременным депротонированием и координацией молекулы триазола.



Комплексы представляют собой мелкокристаллические соединения светло-жёлтого цвета, изучены методами элементного и термогравиметрического анализа, а также ИК-спектроскопии. Следует отметить, что по данным анализа состав координационных соединений **K94-K101**, полученных разными методами, совпадает. Координационные соединения хорошо растворимы в горячих спиртах, ТГФ, хлороформе и практически не растворимы в воде.

В ИК-спектрах всех координационных соединений данного типа обращает на себя внимание появление интенсивных полос в области $1608-1550\text{ см}^{-1}$, отвечающих валентным колебаниям групп $\text{C}=\text{O}$ дикетонат-анионов. Данная полоса смещена на $85-114\text{ см}^{-1}$ по сравнению со свободными дикарбонильными соединениями, что связано с депротонированием дикетона и делокализацией двойной связи. Полученные данные свидетельствуют о бидентатной координации β -дикетонов. Полоса валентных колебаний $\text{C}=\text{N}$ триазольного цикла при координации смещается коротковолновую область на $15-40\text{ см}^{-1}$. Положение полос, отвечающих колебаниям заместителей в дикетонат-анионах и спейсерированных пиридилтриазолах, совпадает с литературными данными.

Для комплексов **K99, K102, K110, K114, K115, K118, K122, K123** в области $3300-3500\text{ см}^{-1}$ наблюдается широкая полоса валентных колебаний спиртовых OH -групп, вовлеченных в систему водородных связей. Данная полоса маскирует колебания группы $\text{N}-\text{H}$ координированного триазола. При этом для несольватированных координационных соединений валентные колебания группы $\text{N}-\text{H}$ регистрируются в интервале $3378-3418\text{ см}^{-1}$.

При выборе люминофора для создания эмиттеров электролюминесцентных устройств одной из важнейших характеристик является термическая устойчивость материала [117]. Термическое поведение и сольватный состав координационных

соединений были исследованы по данным термогравиметрического анализа (таблица 7.1).

Нагревание комплексов **K99**, **K110**, **K115** до температур 65-80 °С приводит к удалению одной молекулы этанола. Процесс заканчивается при температуре 80-95 °С и не сопровождается заметными эффектами на кривой ДТА. Такое поведение свидетельствует об отсутствии координированных молекул спирта в составе комплексов. Молекулы спирта, входящие в состав комплексов **K102**, **K114** занимают внутрисферное положение, о чем свидетельствует высокая температура десольватации (80-130 °С). Процесс сопровождается четко выраженным эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 110 и 120 °С соответственно. Интересно отметить, что вхождение молекул этанола в координационную сферу было зарегистрировано только для комплексов лантана и неодима, имеющих наибольший радиус среди рассматриваемых лантанидов и для **H₂L27** в качестве лиганда. Очевидно, что короткий спейсер и большой ионный радиус создают предпосылки к координации этанола. Для остальных комплексов данной серии потеря массы при нагревании вплоть до 300 °С не превышает 2 %. После удаления молекул этанола наступает область термической стабильности вплоть до температур 245-400 °С. При этом четко прослеживается возрастание термической устойчивости при увеличении длины алифатического мостика. Если деструктивные явления для комплексов с монометиленовым спейсером начинаются при температурах 245-310 °С, то для три- и тетраметиленовых производных координационные соединения устойчивы вплоть до температуры 400 °С. Для тетраметиленовых производных нагревание в интервале 312-334 °С происходит плавление образцов, сопровождающееся четким эндоэффектом на кривой ДТА.

Таблица 7.1.

Данные термогравиметрического исследования молекулярных гетеролигандных комплексов лантанидов, биспиридинтриазолилалканов и β -дикетонов.

| Соединение | Температурный интервал, °С | Процесс | Соединение | Температурный интервал, °С | Процесс |
|-------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| <u>Eu(Dbм)₂HL27</u> | 310-790 | Окислительная деструкция | <u>Sm(Dbм)₂HL27</u> | 285-695 | Окислительная деструкция |
| <u>Eu(Dbм)₂HL28</u> | 275-710 | Окислительная деструкция | <u>Sm(Dbм)₂HL28·EtOH</u> | 65-80 270-800 | -EtOH Окислительная деструкция |
| <u>Eu(Dbм)₂HL29</u> | 390-685 | Окислительная деструкция | <u>Sm(Dbм)₂HL29</u> | 370-790 | Окислительная деструкция |
| <u>Eu(Dbм)₂HL30</u> | 321 330-730 | Плавление Окислительная деструкция | <u>Sm(Dbм)₂HL30</u> | 312 335-710 | Плавление Окислительная деструкция |
| <u>Er(Dbм)₂HL27·EtOH</u> | 80-95 260-625 | -EtOH Окислительная деструкция | <u>Nd(Dbм)₂HL27·EtOH</u> | 80-130 280-680 | -EtOH Окислительная деструкция |
| <u>Er(Dbм)₂HL28</u> | 245-670 | Окислительная деструкция | <u>Nd(Dbм)₂HL28</u> | 270-720 | Окислительная деструкция |
| <u>Er(Dbм)₂HL29</u> | 375-730 | Окислительная деструкция | <u>Nd(Dbм)₂HL29</u> | 400-670 | Окислительная деструкция |
| <u>Er(Dbм)₂HL30</u> | 318 340-660 | Плавление Окислительная деструкция | <u>Nd(Dbм)₂HL30</u> | 334 370-810 | Плавление Окислительная деструкция |

Таблица 7.1. (продолжение)

| Соединение | Температурный интервал, °С | Процесс | Соединение | Температурный интервал, °С | Процесс |
|--------------------------------------|----------------------------|---|-------------------------------------|----------------------------|--|
| <u>La(Dbм)₂HL27·EtOH</u> | 90-120 295-680 | -EtOH Окислительная деструкция | <u>Yb(Dbм)₂HL27</u> | 280-650 | Окислительная деструкция |
| <u>La(Dbм)₂HL28·EtOH</u> | 70-85 265-640 | -EtOH Окислительная деструкция | <u>Yb(Dbм)₂HL28</u> | 280-695 | Окислительная деструкция |
| <u>La(Dbм)₂HL29,</u> | 370-770 | Окислительная деструкция | <u>Yb(Dbм)₂HL29</u> | 335-650 | Окислительная деструкция |
| <u>La(Dbм)₂HL30.</u> | 330 380-725 | Плавление Окислительная деструкция | <u>Yb(Dbм)₂HL30</u> | 326 350-670 | Плавление Окислительная деструкция |
| <u>Eu(TFA)₂HL27·2MeOH</u> | 45-60 95-110 255-620 | -MeOH -MeOH Окислительная деструкция | <u>Eu(HFA)₂HL27</u> | 290-590 | Окислительная деструкция |
| <u>Eu(TTA)₂HL27</u> | 290-610 | Окислительная деструкция | <u>Eu(TEA)₂HL27·MeOH</u> | 90-105 305-640 | -MeOH Окислительная деструкция |
| <u>Eu(BTM)₂HL27·2MeOH</u> | 50-75 285-590 | -2MeOH Окислительная деструкция | <u>Eu(BAA)₂HL27</u> | 320-670 | Окислительная деструкция |

Дальнейшее нагревание образцов приводит к распаду координационных соединений, переходящему в выгорание органической части молекулы. Последний процесс сопровождается серией мощных экзотермических эффектов на кривой ДТА с максимумами при 450-670 °С. Остаток после полного выгорания координационных соединений представляет собой оксид соответствующего лантанида.

Варьирование заместителей в дикетонат-анионах сказывается на сольватном составе комплексов европия(III). Так, использование ароматических заместителей приводит к кристаллизации несольватированных образцов. При этом для комплексов **K118** и **K122** зарегистрирована координация молекул метанола. Нагревание **Eu(TFA)₂HL27·2MeOH** приводит к двухступенчатому процессу потери массы, отвечающему удалению внешнесферной (45-60 °С) и координированной (95-110 °С) молекул метанола. Молекулы спирта комплекса **Eu(BTM)₂HL27·2MeOH** удаляются в одну стадию в интервале температур 50-75 °С. Низкая температура десольватации и отсутствие заметных эффектов ДТА свидетельствует о внешнесферной природе молекул метанола. Десольватированные образцы координационных соединений **K118-K123** устойчивы до температур 245-320 °С.

7.1.2 Исследование строения молекулярных комплексов лантанидов, биспиридинтриазолилалканов и β-дикетонов

Рентгенофазовый анализ комплексов **Ln(Dbm)₂HL27·nSolv** показал, что соединения образуют два изоструктурных ряда: La и Nd (триклинная сингония) и Eu, Sm, Yb, Er (моноклинная сингония). Молекулярное строение по одному представителю каждого ряда было установлено по данным прямого рентгеноструктурного анализа. Комплекс **[Nd(Dbm)₂HL27·EtOH]·EtOH** кристаллизуется с одной дополнительной, по сравнению с поликристаллическим образцом, молекулой этанола [372]. Общий вид комплекса и нумерация атомов представлены на рисунке 7.1.

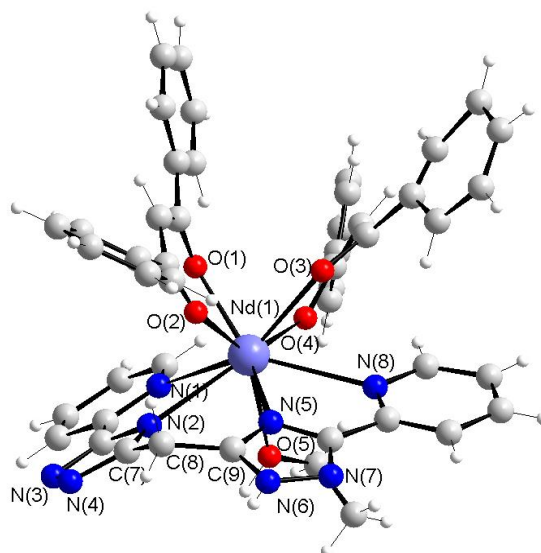


Рисунок 7.1. Структура молекулы комплекса $Nd(Dbm)_2HL27 \cdot EtOH$.

Наиболее важные длины связей в пределах координационного полиэдра и лиганда представлены в таблице 7.2. Координационная сфера катиона неодима(III) образована пятью атомами кислорода (четыре от дибензоилметанат-анионов и один от координированной молекулы этанола) и четырьмя атомами азота, при этом связи Nd-N заметно длиннее связей Nd-O. Координационный полиэдр может быть описан как слегка искаженная одношапочная тетрагональная антипризма, основания которой образованы атомами O(3), O(4), O(5), N(5) и N(1), N(2), O(1), O(2) (максимальное отклонение от среднеквадратичной плоскости составляет 0,064 Å).

Таблица 7.2.

Значения наиболее важных длин связей $[Nd(Dbm)_2HL27 \cdot EtOH] \cdot EtOH$

| Связь | d, Å | Связь | d, Å |
|------------|----------|------------|----------|
| Nd(1)-O(1) | 2,300(3) | N(2)-C(7) | 1,348(6) |
| Nd(1)-O(4) | 2,400(3) | N(4)-C(7) | 1,381(6) |
| Nd(1)-O(2) | 2,430(3) | N(3)-N(4) | 1,385(6) |
| Nd(1)-O(3) | 2,497(3) | N(3)-C(6) | 1,357(6) |
| Nd(1)-O(5) | 2,509(3) | N(2)-C(6) | 1,390(6) |
| Nd(1)-N(5) | 2,538(4) | N(5)-C(9) | 1,336(6) |
| Nd(1)-N(2) | 2,654(4) | N(6)-C(9) | 1,380(6) |
| Nd(1)-N(8) | 2,798(4) | N(6)-N(7) | 1,299(6) |
| Nd(1)-N(1) | 2,805(4) | N(7)-C(10) | 1,303(6) |
| | | N(5)-C(10) | 1,348(6) |

Два хелатных цикла, образованных с участием пиридинтриазольных фрагментов, практически плоские, при этом угол между ними составляет $41,2^\circ$. Углы между плоскостями, образованными атомами O(1), Nd(1), O(2) и O(2), C(24), C(23), C(22), O(1), а также O(4), C(39), C(38), C(37), O(3) и O(3), Nd(1), O(4) составляют $11,93^\circ$ и $13,53^\circ$ соответственно. Длины связей Nd-O с атомами кислорода Dbm-анионов заметно ассиметричны и варьируются в пределах 2,300-2,497 Å. Одно из фенильных колец Dbm-аниона C31-C36 разупорядочено по двум равновероятным позициям. Бистриазол координирован в анионной форме за счет депротонизации одного триазольного кольца. Оставшийся «кислый» атом водорода локализован на атоме азота N(6) второго триазольного цикла. Связь Nd-N5 2,538 Å «протонированного» триазола заметно короче аналогичной связи Nd-N2 2,654 Å. Разные функции, выполняемые триазольными кольцами, приводят также к заметному различию длин связей азот-углерод в гетероциклах. Различия в длинах связей азот-азот находятся в пределах ошибки определения данных величин. Кристаллическая решетка характеризуется системой водородных связей с участием сольватной и координированной молекул этанола, а также атомов азота триазольных колец.

Комплекс **K94** кристаллизуется с одной молекулой воды [373]. Общий вид комплекса и нумерация атомов представлены на рисунке 7.2. Наиболее важные длины связей в пределах координационного полиэдра и лиганда представлены в таблице 7.3. Координационная сфера центрального атома образована четырьмя атомами кислорода от дибензоилметанат-анионов и четырьмя атомами азота иона **HL27**. Координационный полиэдр может быть описан как искаженная двушапочная тригональная антипризма. Атомы азота N1, N3, N6, N9 спейсированного триазола расположены в пределах одной плоскости (максимальное отклонение составляет 0,044 Å), атом европия приподнят над плоскостью на 0,123 Å. Длина связи Eu-N для пиридинового азота значительно длиннее аналогичной связи с триазольным азотом, но в целом связи Eu-N заметно короче аналогичных связей в **Nd(Dbм)₂HL27·EtOH** в результате меньших стерических напряжений.

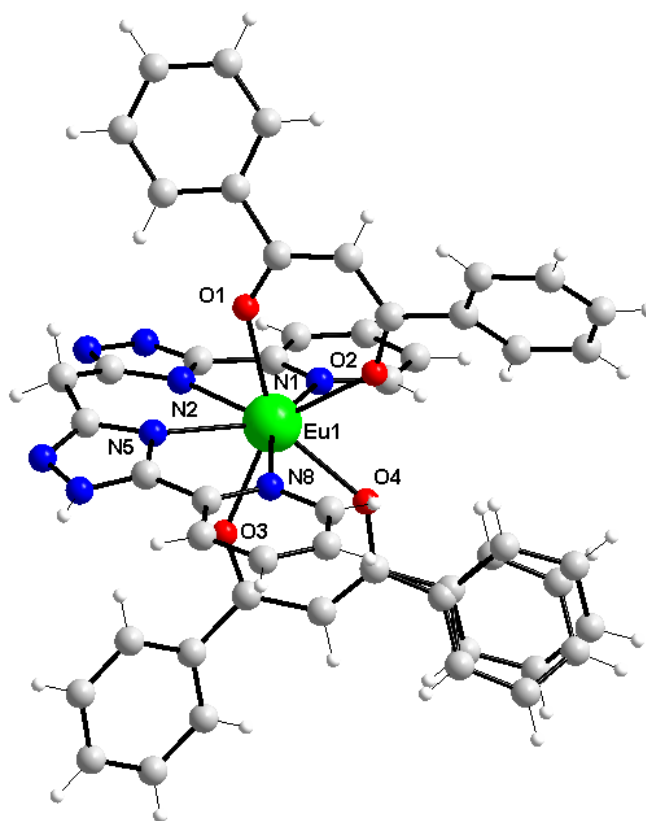


Рисунок 7.2. Структура молекулы комплекса $Eu(Dbm)_2HL27$.

Таблица 7.3.

Значения наиболее важных длин связей $Eu(Dbm)_2HL27$.

| Связь | d, Å | Связь | d, Å |
|------------|----------|------------|-----------|
| Eu(1)-O(1) | 2,354(7) | N(2)-C(6) | 1,345(14) |
| Eu(1)-O(3) | 2,354(7) | N(2)-C(7) | 1,376(13) |
| Eu(1)-O(4) | 2,356(7) | N(3)-C(6) | 1,318(14) |
| Eu(1)-O(2) | 2,361(7) | N(3)-N(4) | 1,366(14) |
| Eu(1)-N(2) | 2,470(9) | N(4)-C(7) | 1,300(15) |
| Eu(1)-N(5) | 2,501(9) | N(5)-C(9) | 1,342(13) |
| Eu(1)-N(8) | 2,600(9) | N(5)-C(10) | 1,351(13) |
| Eu(1)-N(1) | 2,612(9) | N(6)-C(9) | 1,312(13) |
| | | N(6)-N(7) | 1,354(13) |
| | | N(7)-C(10) | 1,324(14) |

Спейсерированный триазол однократно депротонирован, «кислый» атом водорода локализован на атоме азота N(7) триазольного цикла. Депротонирование триазольного кольца приводит к выравниванию длин связей в пределах цикла, в отличие от

протонированного триазола, в котором связи заметно ассиметричны. Одно из фенильных колец Dbm-аниона разупорядочено по двум равновероятным позициям. Упаковка молекул в кристаллической решетке стабилизируется разветвлённой системой водородных связей с участием сольватных молекул воды и атомов азота триазольных циклов.

Увеличение длины спейсера до трех метиленовых звеньев не приводит к принципиальному изменению способа координации спейсированного пиридилтриазола. Моноклинные кристаллы **K96**, подходящие для рентгеноструктурного исследования, были получены перекристаллизацией из смеси этанол-бензол [213].

Комплекс кристаллизуется с двумя молекулами бензола. Молекулярная структура **Eu(Dbм)₂HL29** представлена на рисунке 7.3. Наиболее важные длины связей в пределах координационного полиэдра и лиганда представлены в таблице 7.4. Ион Eu(III) находится в восьмикоординированном кислородно-азотном окружении, образованном тетрадентатным триазолом, формирующим экваториальный «пояс», и двумя бидентатными Dbm-анионами, занимающими псевдо-аксиальные положения. Координационный полиэдр имеет геометрию искаженной квадратной антипризмы. Основания призмы, образованные атомами: O(1), O(2), N(1), N(2) (среднеквадратичное отклонение составляет 0,021 Å) и O(3), O(4), N(5), N(8) (среднеквадратичное отклонение составляет 0,012 Å), практически параллельны (угол между плоскостями составляет 3,58 °). Четыре донорных атома азота от **HL29** расположены по вершинам искажённого квадрата (среднеквадратичное отклонение - 0,385 Å). Атом европия приподнят над плоскостью на 0,048 Å. Один из хелатных циклов с участием Dbm-аниона имеет неплоское строение, угол между плоскостями, образованными O(1), C(1), C(2), C(3), O(2) и O(1), Eu, O(2), составляет 15 °.

Пиридилтриазольные хелатные циклы повернуты друг относительно друга на угол 38,28°. Длины связей Eu-N_{Py} с атомами азота пиридина равны между собой, в то время как связи Eu-N_{tz} заметно ассиметричны. «Кислый» атом водорода делокализован по двум триазольным циклам с преимущественной локализацией на атомах N(3) и N(4).

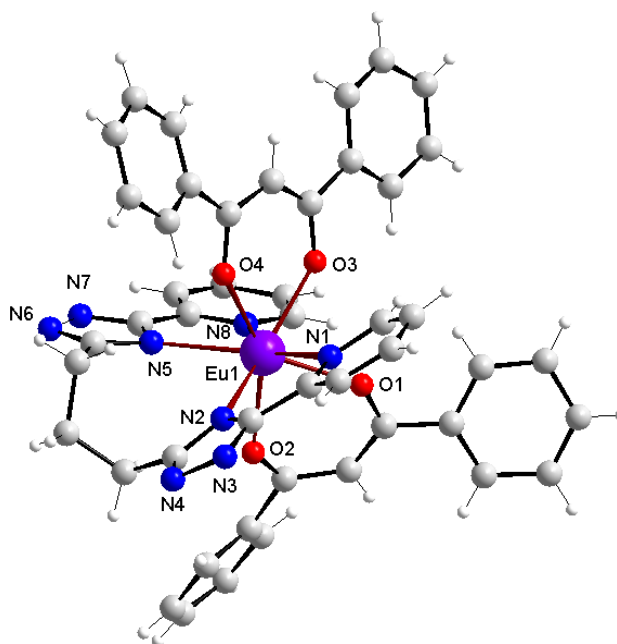


Рисунок 7.3. Структура молекулы комплекса $K96 \cdot 2C_6H_6$.

Таблица 7.4.

Значения наиболее важных длин связей $Eu(Dbm)_2HL29$

| Связь | d, Å | Связь | d, Å |
|------------|-----------|------------|-----------|
| Eu(1)-O(3) | 2,304(9) | N(2)-C(36) | 1,337(16) |
| Eu(1)-O(1) | 2,355(11) | N(2)-C(37) | 1,338(16) |
| Eu(1)-O(4) | 2,359(10) | N(3)-C(36) | 1,355(16) |
| Eu(1)-O(2) | 2,383(9) | N(3)-N(4) | 1,389(15) |
| Eu(1)-N(2) | 2,460(12) | N(4)-C(37) | 1,342(16) |
| Eu(1)-N(5) | 2,518(13) | N(5)-C(42) | 1,350(16) |
| Eu(1)-N(8) | 2,584(11) | N(5)-C(41) | 1,367(16) |
| Eu(1)-N(1) | 2,586(12) | N(6)-C(41) | 1,324(17) |
| | | N(6)-N(7) | 1,383(15) |
| | | N(7)-C(42) | 1,328(16) |

В элементарной ячейке расположены четыре кристаллографически независимые молекулы. Полости решетки заполнены молекулами бензола. Кристаллическая решетка стабилизируется водородными связями между триазольными кольцами соседних молекул.

7.1.3 Фотофизические свойства биспиридинтриазолилалканов

Полученные данные о строении гетеролигандных комплексов лантанидов свидетельствуют о высокой экранирующей способности биспиридинтриазолилалканов, способствующей вытеснению молекул растворителя из внутренней координационной сферы. Однако для получения эффективных люминофоров необходимо также эффективное поглощение энергии электромагнитного излучения и ее перенос на излучающий уровень лантанидов. Как известно, ионы 4f-металлов имеют малый коэффициент экстинкции, что определяет низкую интенсивность фотолюминесценции неорганических солей лантанидов. Напротив, органические производные способны эффективно поглощать энергию в УФ-диапазоне. Поэтому наиболее эффективные люминофоры на основе 4f-металлов получают при использовании органических лигандов [270, 271]. В спектрах диффузного отражения твердых образцов и электронных спектрах поглощения метанольных растворов спейсерированных триазолов **H₂L27-H₂L30** регистрируется две интенсивные полосы с максимумами при 240-244 нм ($\epsilon = 21460-21520 \text{ л}\cdot\text{М}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) и 275-282 нм ($\epsilon = 18900-19100 \text{ л}\cdot\text{М}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) (рисунок 7.4, таблица 7.5).

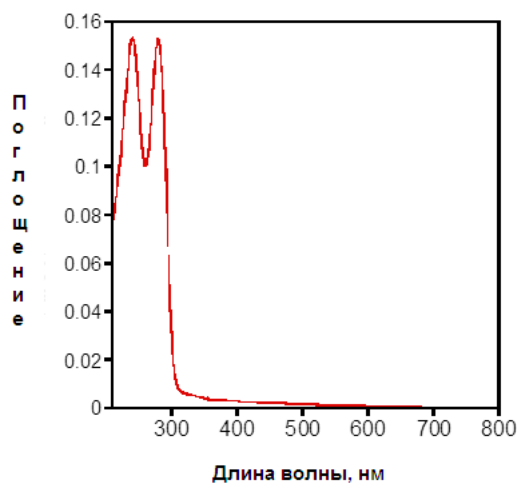


Рисунок 7.4. Электронный спектр твердого образца соединения **H₂L27**.

Таблица. 7.5.

Фотофизические свойства бис(пиридинтриазолил)алканов.

| Соединение | Поглощение λ_{\max} , нм; ϵ , Л·М ⁻¹ ·см ⁻¹ | Люминесценция λ_{\max} , нм; (λ_{ex} , нм) | Квантовый выход, % | Триплетный уровень 3T , см ⁻¹ | $\Delta (^1S - ^3T)$, см ⁻¹ |
|-------------------------|--|---|-----------------------|--|--|
| H₂L27 | 241 ; 21500 275; 18900 | 387 (250) | 3 | 22936 | 5882 |
| H₂L28 | 244; 21490 280; 18900 | 398 (260) | 12 | 23068 | 4329 |
| H₂L29 | 241; 19100 282; 21520 | 435 (260) | 8 | 23095 | 5074 |
| H₂L30 | 240; 19100 281; 21460 | 446 (280) | 18 | 23112 | 4588 |

Положение максимумов поглощения практически не изменяется с ростом длины спейсера. Анализ литературных данных позволяет отнести наблюдаемые полосы к π - π^* переходам в пределах триазольного и пиридинового колец соответственно. Бис(пиридинтриазолил)алканы проявляют фотолюминесценцию при облучении УФ-излучением. Положение максимума излучения и квантовый выход для твердых образцов изменяются в зависимости от длины волны возбуждения, претерпевая bathochromic сдвиг с ростом длины волны возбуждения. С увеличением спейсера длина волны возбуждения, приводящая к максимальной люминесценции, увеличивается от 250 нм для **H₂L27** до 280 нм для **H₂L30**. Также обращает на себя внимание смещение в длинноволновую область максимума излучения от 347 до 398 нм и увеличение квантового выхода (от 3 до 18 %) при увеличении длины полиметиленовой цепочки (рисунок 7.5). Полученные данные, очевидно, связаны с уменьшением взаимного влияния пиридилтриазольных групп по мере их удаления друг от друга.

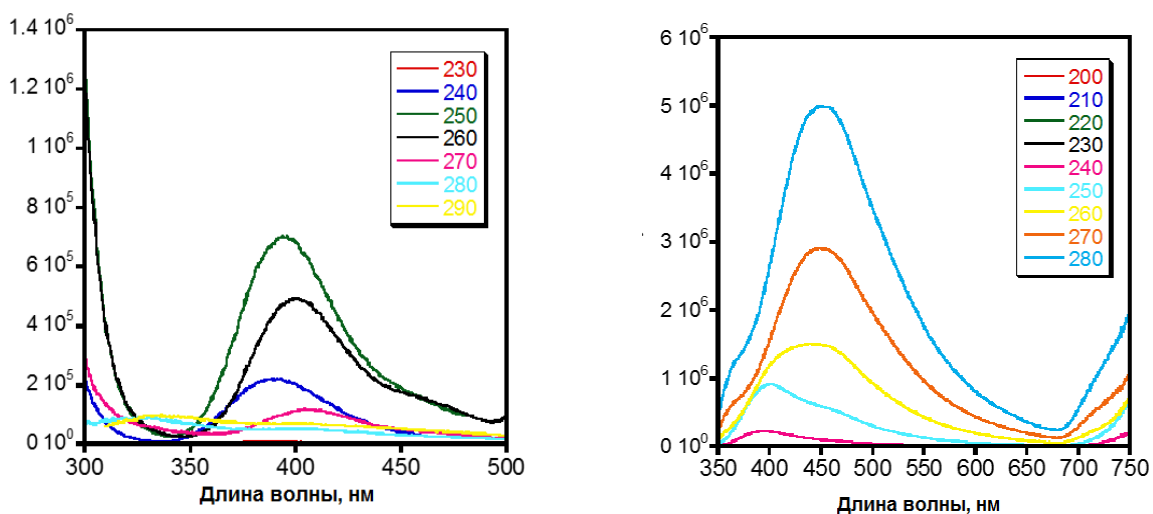


Рисунок 7.5. Спектры фотолюминесценции твердых образцов **H₂L27** (слева) и **H₂L30** (справа) при разных длинах волн возбуждения.

Как уже отмечалось ранее, одним из показателей, который определяет эффективность лиганда как сенсбилизатора фотолюминесценции ионов лантанидов, является положение его триплетного уровня [288]. Значения последнего были получены из анализа спектров фосфоресценции комплексов гадолиния(III) и пред-

ставлены в таблице 7.5. Для комплексов гадолиния с монодепротонированной формой спейсированного триазола при комнатной температуре регистрируется широкая малоинтенсивная полоса флуоресценции с максимумом 382-428 нм. При температуре 77 К флуоресцентный сигнал исчезает и вместо него регистрируется неструктурированная полоса фосфоресценции, анализ которой позволил определить значение энергии триплетного уровня лиганда. Как видно из представленных данных, энергия триплетного уровня лигандов **H₂L27- H₂L30** выше энергии излучающих уровней исследуемых ионов лантанидов, что определяет принципиальную возможность внутримолекулярного переноса энергии к ним при возбуждении лиганда. Следует отметить, что величина энергетической щели между синглетным и триплетным уровнями альтернирует при увеличении длины спейсера.

7.1.4 Фотофизические свойства молекулярных комплексов лантанидов, биспиридинтриазолилалканов и β-дикетонов

Электронные спектры были изучены как для твердых образцов, так и для растворов исследуемых комплексов [213, 371-374]. Варьирование центрального атома не сказывается заметным образом на характере поглощения, что указывает на преимущественное поглощение УФ-излучения органической частью комплекса. Отличительной особенностью координационных соединений является более сложный вид электронных спектров поглощения и возбуждения люминесценции по сравнению с “обычными” трис-β-дикетонатами. Так, в спектрах комплексов **K94-K117** регистрируются две интенсивных полосы с максимумами 278-283 нм и 350-358 нм, относящиеся к ππ* переходам в пиридилтриазольном лиганде и Dbm-анионе соответственно. Причем, кроме основного максимума полосы содержат «плечи» меньшей интенсивности. Отсутствие характеристических узких полос, отвечающих *f-f* переходам, свидетельствует о том, что поглощение в УФ-области происходит исключительно органической частью молекулы.

Комплексы **K114-K116** в твердом состоянии проявляют слабую молекулярную флуоресценцию за счет электронных переходов спейсированных триазолов.

Спектр люминесценции имеет вид широкой полосы с максимумами при 390-420 нм.

Среди синтезированных молекулярных гетеролигандных координационных соединений с дибензоилметанат-анионом в качестве основного лиганда ионную люминесценцию в видимой области проявляют комплексы европия и самария. Спектры возбуждения комплексов Eu(III) аналогичны друг другу и имеют вид широкой полосы, близкой по структуре к электронному спектру, что подтверждает предположение о возбуждении люминесценции иона европия за счет лиганда. Из полученных данных следует, что для наблюдения люминесценции можно использовать самую интенсивную линию ртути с $\lambda = 365$ нм. В спектрах фотолюминесценции комплексов **K94-K97** (Рисунок 7.6.), регистрируется интенсивная красная люминесценция, характерная для ионов европия(III). При этом молекулярная флуоресценция лиганда не наблюдается, что свидетельствует об эффективном переносе энергии от лиганда к металлу. Наиболее важные характеристики спектров люминесценции представлены в таблице 7.6. В спектрах четко регистрируются полосы, отвечающие переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-4$). Наиболее интенсивной является полоса, отвечающая сверхчувствительному переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ с максимумом при 611-614 нм. На долю данной полосы приходится более 90% всей интегральной интенсивности. Обращает на себя внимание смещение положения максимума полосы СЧП в коротковолновую область при увеличении длины спейсера. Для комплексов **K95-K97** полоса перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ расщепляется на три компоненты, что связано с расщеплением терма 7F_2 на три подуровня в результате низкой симметрии ближайшего окружения иона европия [270].

Таблица 7.6.

Параметры фотофизических свойств координационных соединений европия **K94-K97** и **K119-K123**.

| Комплекс | Поглощение λ_{max} , нм; ϵ , Л·М ⁻¹ ·см ⁻¹ | Электронные переходы (число компо- нент) | Квантовый выход, % (твердый об- разец) | Квантовый выход, % (ДМСО) | Время жизни, мкс |
|-------------|--|--|---|---------------------------------|------------------------|
| K94 | 280 (32100) 351 (34500) | ⁵ D ₀ → ⁷ F ₀ (1) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ (3) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (2) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₃ (1) | 48,1 | 13,1 | 1511 |
| K95 | 281 (32050) 351 (34500) | ⁵ D ₀ → ⁷ F ₀ (1) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ (3) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (3) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₃ (3) | 26,5 | 12,8 | 920 |
| K96 | 280 (31900) 351 (34450) | ⁵ D ₀ → ⁷ F ₀ (1) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ (3) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (2) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₃ (1) | 29,7 | 12,8 | 837 |
| K97 | 280(32050) 352 (34600) | ⁵ D ₀ → ⁷ F ₀ (1) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ (3) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (3) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₃ (2) | 32,1 | 12,3 | 995 |
| K118 | 282 (31800) 330 (24750) | ⁵ D ₀ → ⁷ F ₀ (1) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ (3) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (2) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₃ (1) | 4,1 | 2,2 | 438 |
| K119 | 281 (32050) 312 (28350) | ⁵ D ₀ → ⁷ F ₀ (1) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ (3) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (2) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₃ (1) | 19,6 | 10,4 | 1170 |
| K120 | 278 (31200) 333 (46350) | ⁵ D ₀ → ⁷ F ₀ (1) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ (3) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (1) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₃ (1) | 58 | 31 | 1813 |
| K121 | 280(31300) 345 (33700) | ⁵ D ₀ → ⁷ F ₀ (1) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ (3) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (2) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₃ (1) | 14,1 | 9,3 | 825 |
| K122 | 283 (31700) 327 (25170) | ⁵ D ₀ → ⁷ F ₀ (1) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ (3) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (2) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₃ (1) | 7,4 | 1,8 | 512 |
| K123 | 283 (32250) 347 (32550) | ⁵ D ₀ → ⁷ F ₀ (1) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ (3) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (1) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₃ (1) | 21,8 | 11,5 | 1027 |

Соотношение $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ варьирует от 12,6 до 17,2, что также согласуется с низкой симметрией координационного полиэдра. Оставшиеся полосы имеют значительно меньшую интенсивность и, за исключением полосы перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, содержат тонкую структуру из двух-трех компонент. Во всех спектрах люминесценции наблюдается только один пик, отвечающий $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ переходу, что однозначно указывает на чистоту и однофазность синтезированных соединений.

Спектр твердого образца комплекса **K94** отличается от его гомологов. Наиболее интенсивный сигнал сверхчувствительного перехода расщепляется на две компоненты с максимумами при 612 и 621 нм. Очевидно, что различия в спектрах **K94** и **K95-K97** связаны с отличиями в геометрии координационных полиэдров, зафиксированными при рентгеноструктурном анализе.

Спектры люминесценции **K94-K97**, записанные в растворах ДМСО, в целом аналогичны спектрам твердых образцов, однако расщепление полос выражено менее четко. Это указывает на сохранение ближайшего окружения иона Eu(III) при переходе в раствор. Отличия проявляются в уширении полос для комплексов **K96** и **K97**, которое, вероятно, связано с конформационной подвижностью спейсера.

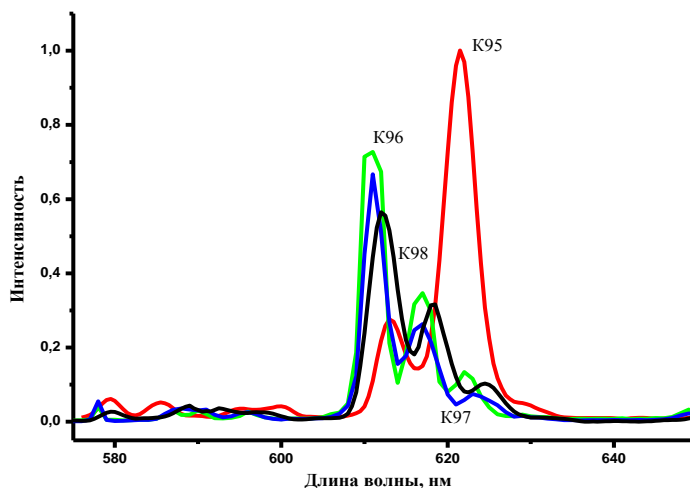


Рисунок 7.6. Спектры фотолюминесценции твердых образцов комплексов **K95-K98**.

Время жизни фотолюминесценции, измеренное для твердых образцов, имеет значение, типичное для дикетонатных комплексов (Таблица 7.6). Кривые затухания

люминесценции хорошо аппроксимируются моноэкспонентной зависимостью. Достаточно большое значение τ согласуется с отсутствием О-Н осцилляторов в координационной сфере. Интересно отметить, что с время жизни для комплекса **K94** заметно выше остальных аналогов, что может быть связано с большей жесткостью структуры.

Значение квантового выхода, измеренное для твердых образцов, составляет 26,5-48,1%. Максимальный квантовый выход зафиксирован для комплекса **K94**. Для растворов указанных соединений значение квантового выхода заметно меньше и составляет 12,3-13,1%. Столь значительное уменьшение квантового выхода связано с увеличением конформационной подвижности полиметиленового мостика и связанными с ними безызлучательными потерями энергии.

Варьирование заместителей в дикетонатных лигандах приводит к изменениям в интенсивности люминесценции. При этом характер расщепления сигналов существенно не изменяется. Наибольшее значение квантового выхода зарегистрировано для комплекса **K120** с теноилацетонат-анионом в качестве лиганда. Худшие показатели яркости были получены для комплексов **K118** и **K123**, что согласуется с наличием координированных молекул метанола в составе соединений. Данная структурная особенность также сказывается на уменьшении времени жизни полученных соединений.

Интересной особенностью комплексов **K94** и **K121** является генерация довольно интенсивного красного свечения при механическом измельчении образцов. Триболюминесценция комплексов Eu(III) хорошо видна невооруженным глазом при дневном свете. Хотя спектры триболюминесценции содержат большое количество шумов, в целом, они соответствуют общей картине фотолюминесценции микрокристаллических образцов **K94** и **K121**. Наиболее четко регистрируется сигнал, отвечающий сверхчувствительному переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Сравнение интенсивности люминесценции с известным триболюминофором [375] $\text{Et}_3\text{NH}[\text{Eu}(\text{Dbm})_4]$ (интенсивность принята за 1) показало, что она составляет 0,8 для **K94** и 0,5 для **K121**. Интересно отметить, что триболюминесценция зарегистрирована только для комплексов с монометиленовым спейсером. Одной из причин такой ситуации может служить значительная разупорядоченность структурных элементов молекулы ком-

плекса, зарегистрированная для **K94** рентгеноструктурным анализом. Несмотря на то, что однозначный механизм триболоминесценции для комплексов лантанидов не установлен, по некоторым литературным данным одним из факторов, способствующим реализации данного типа излучения, является отсутствие центра симметрии в кристаллической решетке и неупорядоченность структуры [376].

Исследование спектров излучения комплексов самария(III) **K98-K101** при возбуждении с $\lambda = 365$ нм, показало эффективную оранжевую люминесценцию. Наибольшую интенсивность имеет полоса с $\lambda_{\text{макс.}} = 645$ нм, отвечающая сверхчувствительному электрон-дипольному переходу ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$. Значительно меньшей интенсивностью обладают полосы в области 590-615 нм (переход ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$), а также в области 565 нм (переход ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$). В ближней ИК-области регистрируется очень слабая полоса, отвечающая переходу ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$. Все полосы в спектре подвергаются штарковскому расщеплению, в результате низкой симметрии окружения иона самария. Для растворов подобное расщепление практически не регистрируется.

Влияние длины спейсера для комплексов самария(III) проявляется только в различной интенсивности полос испускания (Таблица 7.7.). Интенсивность люминесценции для твердых образцов комплексов **K98-K101** оценивали по сравнению с люминесценцией комплекса $\text{Sm}(\text{Dbm})_3\text{Phen}$. Было отмечено, что интенсивность излучения исследуемых соединений составляет 0,9-2,4 от люминесценции эталона. Время жизни возбужденного состояния для комплексов самария находится в диапазоне 36-48 мкс.

Люминесценция ионов Nd(III) (**K102-K105**), Yb(III) (**K106-K109**) и Er(III) (**K110-K113**) регистрируется при возбуждении длиной волны 365 нм в ближней ИК-области. Спектры люминесценции твердых образцов комплексов **K102** и **K104** приведены на рисунке 7.7 а. В спектрах четко регистрируются три полосы при 885-888, 1064 и 1340 нм, отвечающие переходам ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ соответственно.

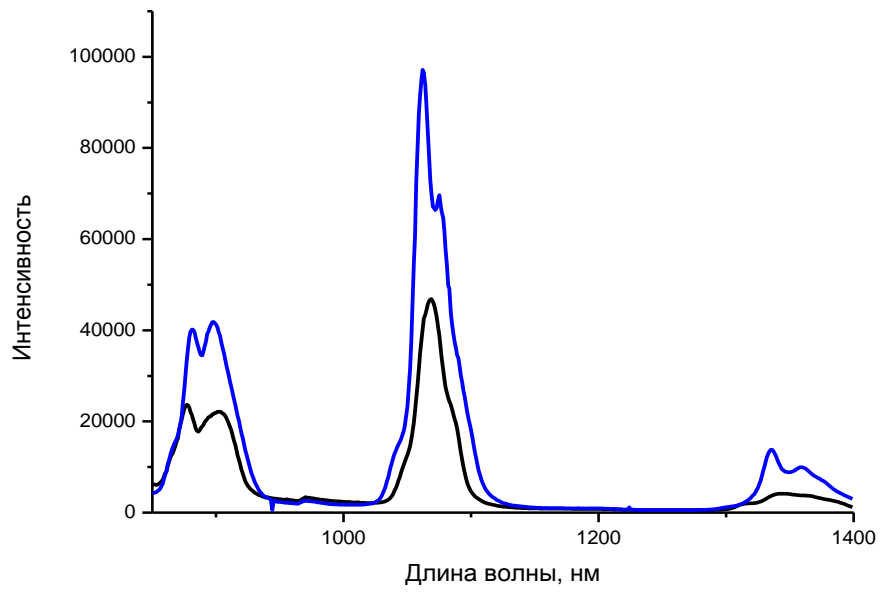
Таблица 7.7.

Параметры спектров люминесценции комплексов **Ln(Dbм)₂HL27-30** (Ln - Sm(III), Yb(III), Nd(III) и Er(III)).

| Ln | H ₂ L27 | | H ₂ L28 | | H ₂ L29 | | H ₂ L30 | |
|-----------|--------------------|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|------------------------|
| | Интенсивность * | Время жизни, мкс | Интенсивность | Время жизни, мкс | Интенсивность | Время жизни, мкс | Интенсивность | Время жизни, мкс |
| Sm | 1,9 | 48 | 0,9 | 39 | 2,4 | 41 | 1,5 | 36 |
| Nd | 0,3 | 0,14 | 0,7 | 0,64 | 1,0 | 0,88 | 0,8 | 0,67 |
| Yb | 1,7 | 7,9 | 1,5 | 7,5 | 1,2 | 7,2 | 1,2 | 7,2 |
| Er | 1,2 | 1,3 | 3,2 | 1,3 | 6,9 | 1,5 | 6,3 | 1,4 |

* Интенсивность относительно **Ln(Dbм)₃Phen** ($I(Ln(Dbм)_2 HL27-30) / I(Ln(Dbм)_3 Phen)$).

а)



б)

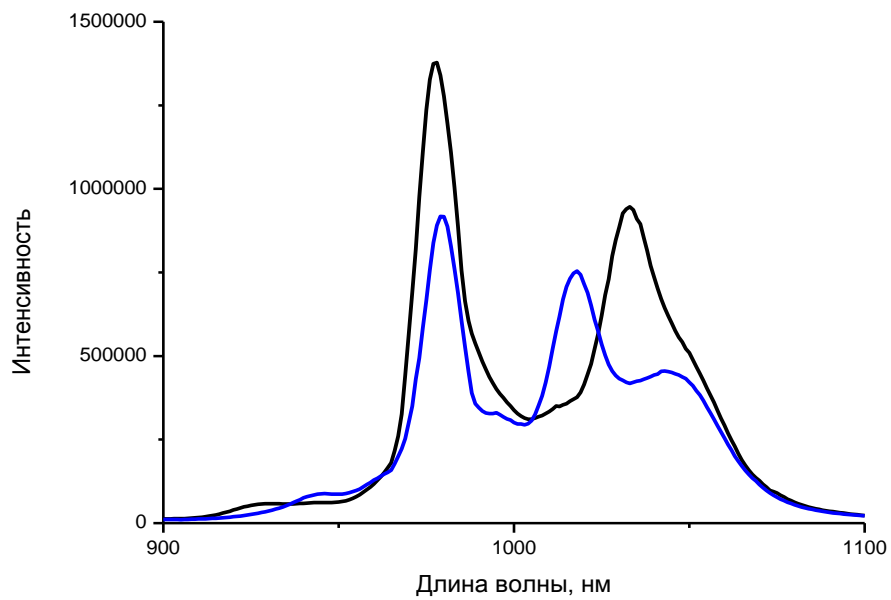


Рисунок 7.7. Спектры фотолуминесценции комплексов $\text{Ln}(\text{Dbm})_2 \text{HL27}$ и $\text{Ln}(\text{Dbm})_2 \text{HL30}$, а) Ln – Nd, б) Ln – Yb.

Интенсивность и время жизни люминесценции комплекса **K102** существенно меньше, чем для остальных комплексов данной серии, что может быть связано с наличием координированной молекулы этанола в комплексе, способствующей безызлучательным потерям энергии. Время жизни для твердых образцов остальных комплексов неодима лежит в микросекундном диапазоне.

В спектрах люминесценции комплексов иттербия(III) наблюдается два или три максимума (рисунок 7.7б). Поскольку для комплексов иттербия возможен только один переход ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$, появление нескольких полос в спектре может являться результатом дополнительного расщепления термов на несколько подуровней в результате низкой симметрии кристаллического поля. Следует отметить, что такое расщепление нехарактерно для комплексов Yb(III) и до этого было описано только для координационных соединений с тетрафенилпорфирином и ацетилацетоном в качестве дополнительного лиганда [377]. Интенсивность люминесценции комплексов **K106-K109**, в отличие от предыдущего случая, уменьшается при увеличении длины спейсера. Время жизни составляет 7,2-7,9 мкс и незначительно уменьшается с удлинением спейсера.

Интенсивность люминесценции комплексов Er(III) также увеличивается при переходе от **H₂L27** к **H₂L30**. В спектрах люминесценции комплексов **K110-K113** наблюдается одна полоса как результат перехода ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Введение лигандов **H₂L¹** и **H₂L²** приводит к значительному увеличению интенсивности люминесценции (в 5 и 29 раз соответственно) по сравнению с Er(Dbм)₃·2H₂O. Следует отметить, что использование традиционного дополнительного лиганда – 1,10-фенантролина позволяет увеличить интенсивность люминесценции Er(III) только в 3,5 раза. Время жизни возбужденного состояния, рассчитанное по анализу кривых затухания интенсивности люминесценции, составило 1,3-1,5 мкс.

7.1.5 Факторы, определяющие интенсивность фотолюминесценции молекулярных комплексов европия с биспиридинтриазолилалканами и β -дикетонами

Создание эффективных люминофоров на основе комплексов европия является актуальной задачей как теоретической, так и практической химии. Согласно литературным данным, для реализации эффективной фотолюминесценции европия соответствующие органические лиганды должны отвечать нескольким условиям: значение энергии триплетного уровня лиганда должно быть выше энергии излучающего уровня металла, энергетический зазор между синглетным и триплетным уровнями лиганда должен быть не меньше $4500\text{-}5000\text{ см}^{-1}$, органический лиганд должен эффективно поглощать энергию возбуждения, т.е. обладать высоким коэффициентом экстинкции и, наконец, максимально защищать центральный атом от координации молекул воды [270, 271, 288].

Описываемые биспиридинтриазолилалканы отвечают всем данным требованиям. Во-первых, высокие хелатирующие свойства спейсерированных триазолов препятствуют вхождению молекул растворителя (ОН-осцилляторов) во внутреннюю сферу. Единственным примером комплекса с координированной молекулой спирта является комплекс **K113**. Величина энергетической щели $^1S\text{-}^3T$ для спейсерированных триазолов составляет $4329\text{-}5882\text{ см}^{-1}$, что является достаточным для осуществления эффективного синглет-триплетного перехода. Значение энергии триплетного уровня находится в диапазоне $22936\text{-}23112\text{ см}^{-1}$ и на 5500 см^{-1} выше энергии излучающего уровня 5D_0 (17500 см^{-1}) иона европия, что делает маловероятным обратный перенос энергии от металла к лиганду и позволяет использовать данные соединения для сенсбилизации фотолюминесценции большинства лантанидов. Несмотря на близкое значение энергий 3T -уровня лигандов **HL27-HL30**, квантовый выход комплексов варьирует в широких пределах. Очевидно, это связано с эффективностью переноса энергии между основными и дополнительными лигандами, а также различным вкладом безызлучательных потерь энергии. Интересно отметить, что значение квантового выхода для комплексов **K94** и **K118-K123** с различными дикетонат-анионами в качестве лигандов практически линейно возрастает с увели-

чением разности энергий триплетных уровней основного и дополнительного лигандов (Схема 7.1.).

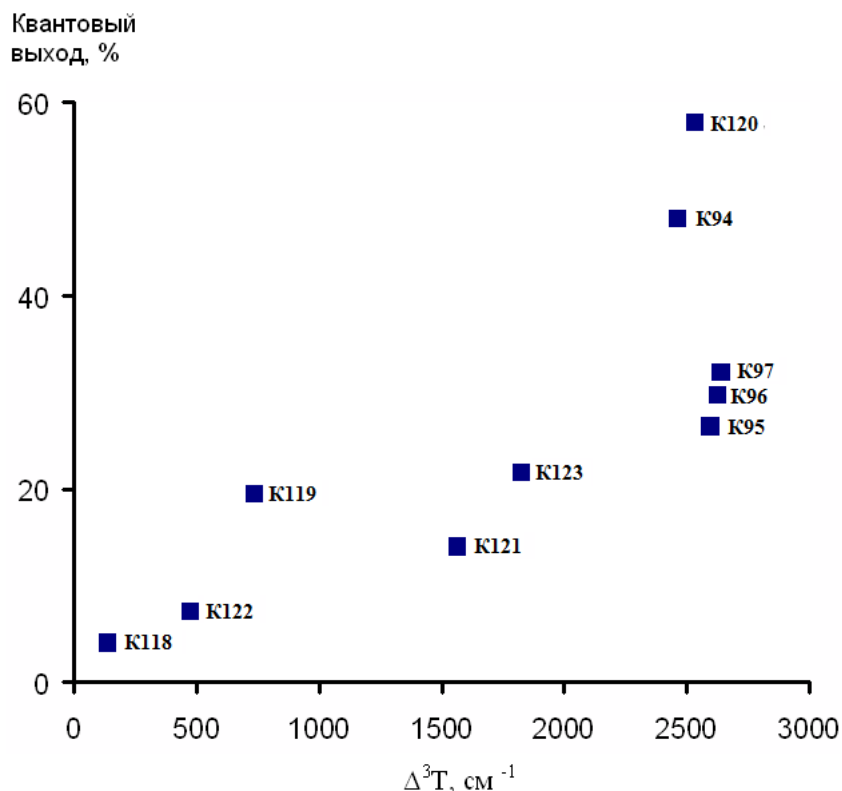


Схема 7.1. Зависимость значения квантового выхода от разности энергий триплетных уровней основного и дополнительного лигандов для комплексов **K94-K97, K118-K123**.

Следует отметить, что в полученную зависимость хорошо вписываются результаты предыдущих исследований с пиридинтетразолами в качестве дополнительных лигандов [174, 176]. Имеющиеся отклонения для соединений **K96** и **K97** могут быть связаны с наличием безызлучательных потерь энергии, связанных с колебательными процессами алифатического спейсера. Ранее в литературе [288] была описана корреляция между квантовым выходом люминесценции и значением энергии триплетного уровня лигандов, однако взаимосвязь между соотношением триплетных уровней лигандов и квантовым выходом в литературе встречается редко и не является однозначной. Одним из механизмов, описывающих сенсбилизацию люминесценции гетеролигандных комплексов, является ступенчатый перенос энергии возбуждения между лигандами согласно схеме 7.2.

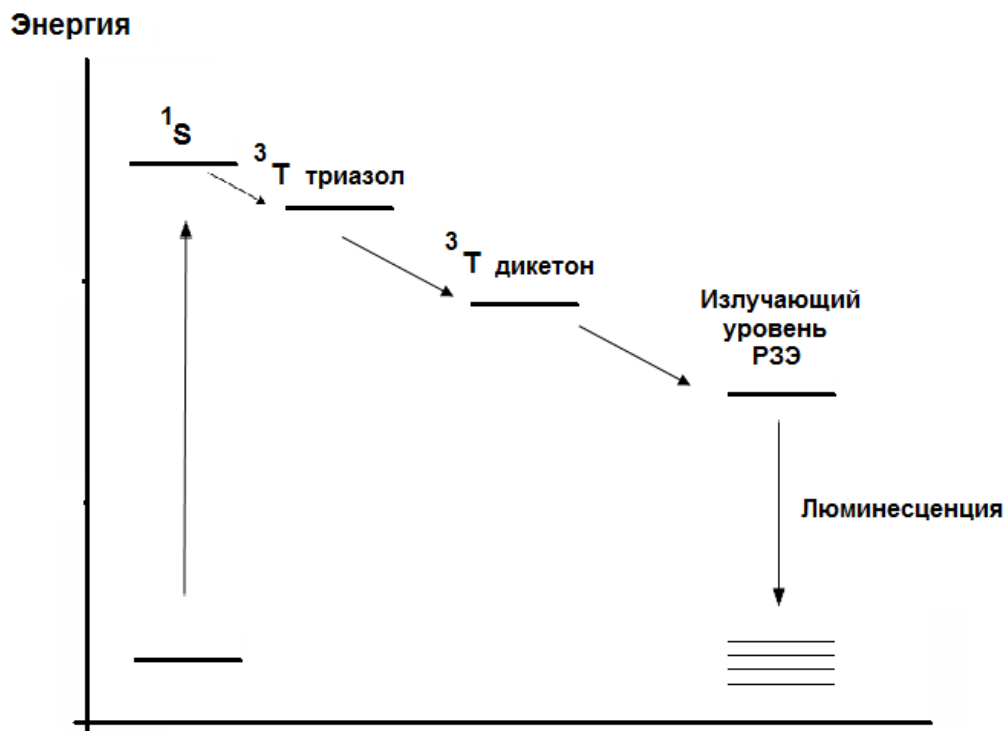


Схема 7.2. Ступенчатый перенос энергии в комплексах европия.

Для общей оценки эффективности переноса энергии можно воспользоваться методикой, описанной ранее в главе 4. Рассчитанные значения τ_R , $\eta_{\text{сенси}}$, Q_{Eu} представлены в таблице 7.8.

Таблица 7.8.

Рассчитанные значения τ_R , $\eta_{\text{сенси}}$, Q_{Eu} для комплексов K94-K123.

| Комплекс | τ_R | Q_{Eu} | $\eta_{\text{сенси}}$ |
|----------|----------|----------|-----------------------|
| K94 | 1846 | 81,9 | 58,8 |
| K95 | 1435 | 64,2 | 41,4 |
| K91 | 1257 | 66,7 | 44,6 |
| K97 | 1567 | 63,6 | 50,6 |
| K118 | 3858 | 11,4 | 36,2 |
| K114 | 2541 | 46,1 | 42,6 |
| K120 | 2006 | 90,4 | 64,2 |
| K121 | 1883 | 43,9 | 32,2 |
| K122 | 2399 | 21,4 | 34,7 |
| K123 | 1877 | 54,8 | 39,9 |

Обращает на себя внимание то, что величина Q_{Em} , характеризующая совокупность безызлучательных потерь энергии иона европия, имеет минимальное значение для комплекса **K118**. Это согласуется с наличием координированной молекулы спирта. Интересно отметить, что данный параметр уменьшается с увеличением длины спейсера. Это подтверждает роль колебательных процессов в полиметиленовой цепи в тушении люминесценции. Наибольшая эффективность передачи энергии от лигандов наблюдается для комплексов **K94** и **K120** с максимальным различием энергии триплетных уровней дикетонат-анионов и спейсерированного пиридин-триазола, что подтверждает предположение о роли данного параметра в увеличении эффективности люминесценции.

Для однозначного доказательства ступенчатого переноса энергии между лигандами, были записаны спектры фосфоресценции гетеролигандного комплекса **Gd(Dbм)₂HL27** при 77 К. Ранее аналогичная методика была использована для оценки эффективности переноса энергии между карбоксилат-анионами и 1,10-фенантролином в комплексах лантанидов [378]. Возбуждение проводили излучением с длиной волны 290 нм с тем расчетом, чтобы поглощение осуществилось преимущественно координированным триазолом. При этом общий вид спектра фосфоресценции данного соединения практически совпадает со спектром $Gd(Dbм)_3 \cdot 2H_2O$. Полученные результаты свидетельствуют о том что, хотя энергия возбуждения поглощается пиридилтриазольным фрагментом, фосфоресценция обеспечивается за счет дезактивации триплетного уровня дибензоилметанат-аниона.

Таким образом, эффективность спейсерированных пиридилтриазолов для сенсбилизации фотолюминесценции европия определяется тремя факторами:

- вытеснение низкомолекулярных молекул растворителя из внутренней координационной сферы, что сопровождается увеличением времени жизни и собственного квантового выхода;
- частичное снятие запрета на f-f переходы;
- оптимальное соотношение триплетных уровней основного (дикетонат-анион) и дополнительного лиганда (спейсерированный пиридилтриазол), способствующее

щее эффективному переносу энергии возбуждения на излучающий уровень иона европия.

7.1.6 Электролюминесцентные свойства молекулярных комплексов лантанидов, биспиридинтриазолилалканов и β -дикетонов

Одним из актуальных направлений исследований координационных соединений лантанидов является создание на их основе электролюминесцентных устройств. Интерес к ОЭЛУ данного типа определяется, в первую очередь, способностью генерировать «чистый цвет», недостижимый для устройств, использующих органические люминофоры. Однако, для создания эффективных электролюминофоров необходимо выполнение нескольких условий, среди которых помимо эффективной фотолюминесценции, высокая термостабильность соединения и его проводящая способность. Исследуемые координационные соединения европия демонстрируют выполнение всех указанных условий, что позволило рекомендовать их в качестве эмиттеров для ОЭЛУ [373, 379]. Для создания электролюминесцентных устройств были предложены комплексы **K94** и **K120**, для которых зарегистрирован максимальный квантовый выход и комплексы **K96** и **K97**, обладающие большей термической стабильностью.

На первом этапе исследований была изучена способность к образованию тонких пленок для указанных соединений методом вакуумной сублимации при давлении 10^{-5} мбар и температуре 300 °С. Было установлено, что комплексы **K96** и **K97** образуют тонкие пленки, без значительных центров кристаллизации. Термическая устойчивость **K94** и **K120** оказалась недостаточной, в ходе напыления полученные пленки имели коричневый цвет и содержали большое количество продуктов разложения.

Методом вакуумной сублимации было создано два электролюминесцентных устройства следующей структуры: (I) ITO/NPB(40 нм)/Eu(Dbм)₂·HL29 (40 нм)/LiF (1 нм)/Al (100 нм) (II) ITO/NPB(40 нм)/Eu(Dbм)₂·HL30 (40 нм)/LiF (1 нм)/Al (100 нм). NPB - N'-дифенил-N,N'-бис(1-нафтил)(1,1'-бифенил)-4,4'-диамин использовался в качестве материала с дырочной проводимостью.

Пропускание электрического тока через полученные ЭЛУ приводит к появлению при 7,2 В красного свечения. На рисунке 7.8 показан спектр электролюминесценции устройства II, в котором наблюдаются сигналы, характерные для электронных переходов ионов европия(III). Это свидетельствует о том, что в качестве эмиттера выступает комплекс $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\cdot\text{HL30}$. Кривые вольт-амперных и вольт-яркостных зависимостей представлены на рисунке 7.9. Максимальные показатели яркости были получены при рабочем напряжении 19,2 В и составили 197 Кд/м^2 для устройства I и 455 Кд/м^2 для устройства II. Дальнейшее увеличение напряжения приводило к быстрой деградации пленок. Более низкий показатель яркости для устройства I очевидно, связан с худшими показателями качества пленки, что видно из рисунка 7.9 б.

Обращает на себя внимание, что в исследуемых ЭЛУ отсутствует слой, отвечающий за электрон-транспортную проводимость. Функцию последнего выполняют сами эмиттеры. Очевидно, что введение в структуру координационных соединений пиридилтриазольных фрагментов способствовало увеличению проводящей способности. Для однозначного установления электрон-транспортной роли комплексов европия был создан трехслойный образец ОЭЛУ (III), имеющий строение ИТО/NPB(40 нм)/ $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\cdot\text{HL30}$ (40 нм)/ Alq_3 (30 нм)/LiF (1 нм)/Al (100 нм). В качестве дополнительного вводили слой трис(8-гидроксихинолилат)алюминия, являющегося традиционным электрон-транспортным материалом. Для данного устройства генерация излучения происходила при 6,8 В, достигая максимального значения 478 Cd/m^2 при 19 В.

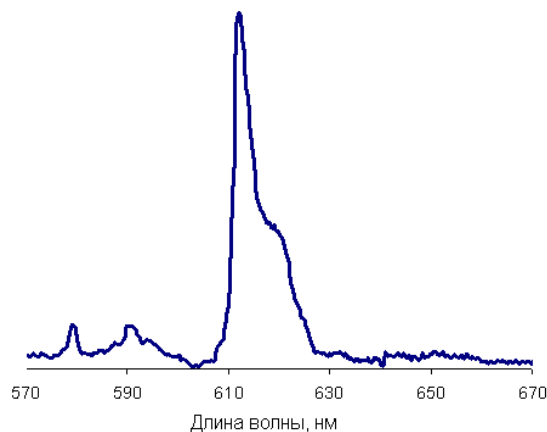


Рисунок. 7.8. Спектр электролюминесценции устройства (II).

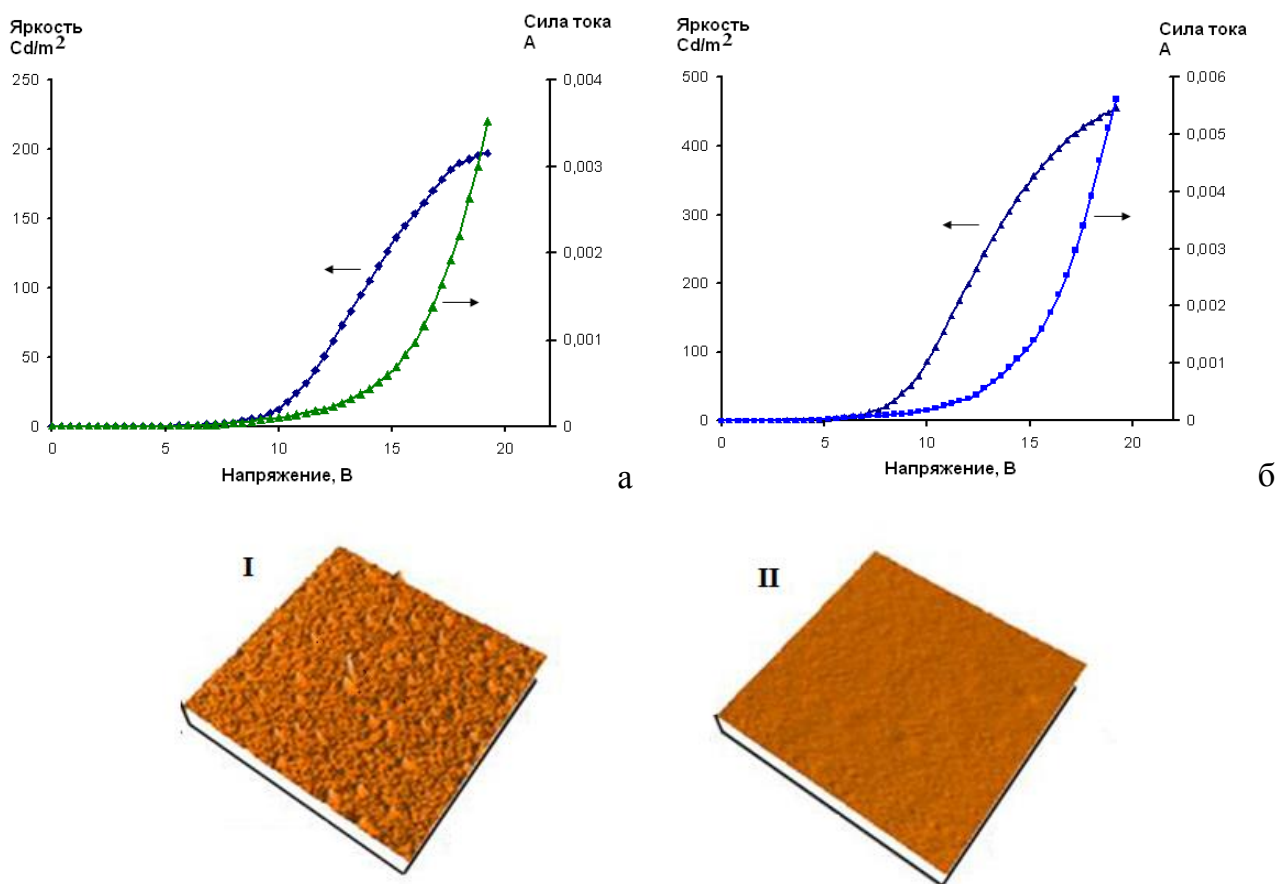


Рисунок 7.9. а. Кривые вольт-амперных и вольт-яркостных зависимостей для устройств I – (слева) и II – (справа). б) АСМ фотографии поверхности пленок устройств I – (слева) и II – (справа).

Близкие показатели яркости и рабочего напряжения устройств II и III свидетельствует о том, что специальное введение слоя с электрон-транспортной функцией не сказывается заметным образом на характеристиках электролюминесценции. Таким образом комплексы европия выполняют функцию как эмиттера, так и электрон-транспортного материала.

Для соединений **K94** и **K120** был предложен альтернативный метод создания тонких пленок на основе центрифугирования (*spin-coating method*). Тонкие пленки получали из хлорбензольных растворов 1 и 5% смесей комплексов в PVC (поливинилкарбазол). В спектрах фотолуминесценции пленок содержащих 1% **K94** и **K120**, помимо характерных сигналов $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ переходов наблюдается широкая по-

лоса с максимумом при 430 нм, отвечающая молекулярной флуоресценции PVC. При увеличении концентрации комплексов до 5% наблюдались только сигналы от ионов европия. Для исследования электролюминесценции использовали системы содержащие 5% **K94** и **K120**. Полученные ЭЛУ имели следующее строение: (IV) ITO/NPB(40 нм)/PVC:Eu(Dbm)₂·HL27 (60 нм)/ Alq₃(30 нм)/LiF (2 нм)/Al (100 нм) и (V) ITO/NPB(40 нм)/PVC:Eu(TTA)₂·HL27 (60 нм)/ Alq₃(30 нм)/LiF (2 нм)/Al (100 нм). Кривые вольт-амперных и вольт-яркостных характеристик представлены на рисунке 7.10.

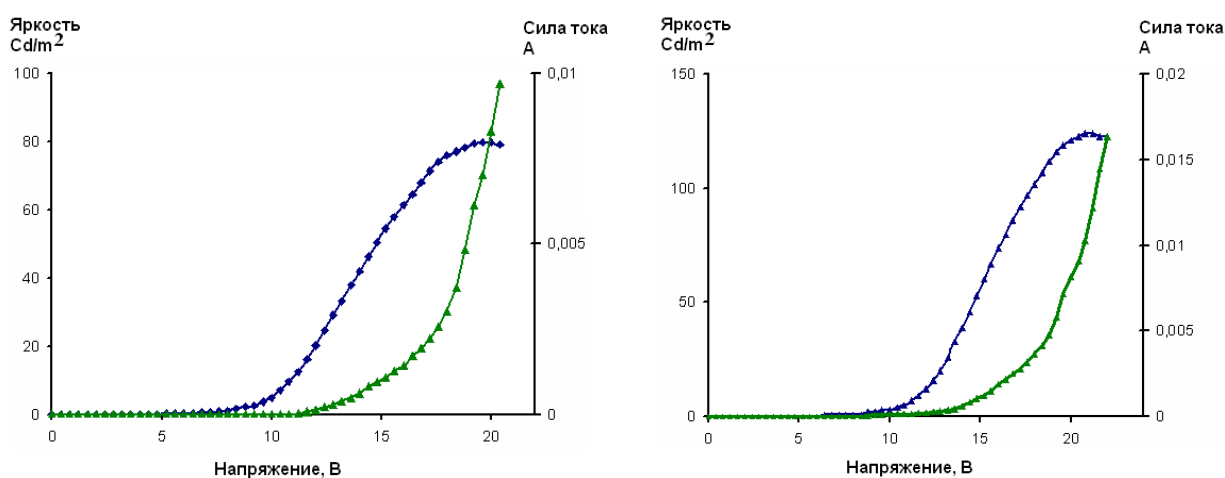


Рисунок 7.10. Кривые вольт-амперных и вольт-яркостных зависимостей для устройств IV – слева и V – справа.

При напряжении 8,8 В для ЭЛУ (IV) и 11,2 В (V) начинает генерироваться красное свечение, интенсивность которого возрастает с увеличением напряжения. Следует отметить, что интенсивность свечения устройств IV и V в несколько раз слабее аналогичных показателей для I и II. Данное явление является следствием неэффективного переноса энергии экситонов к комплексу, поскольку часть из них рекомбинирует непосредственно в PVK, о чем свидетельствует появление широкой полосы электролюминесценции полимера при высоких рабочих напряжениях (Рисунок 7.11.). При низких значениях напряжения для ячейки V регистрируется только люминесценция европия. Возможно, что варьирование полимерной основы в таких устройствах позволит улучшить их показатели яркости.

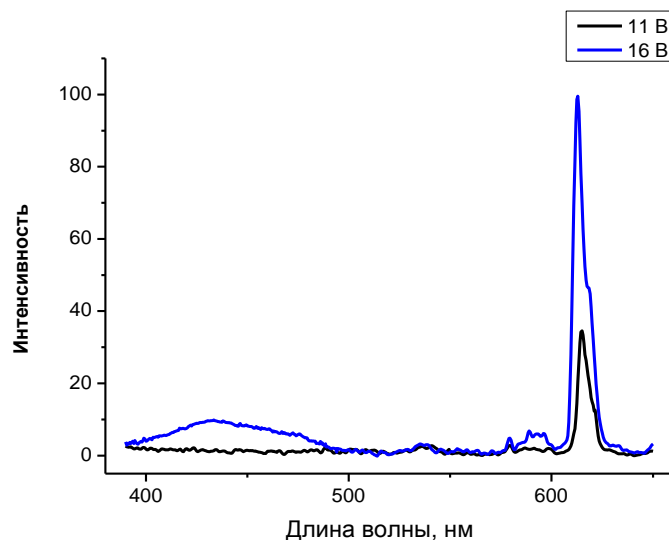
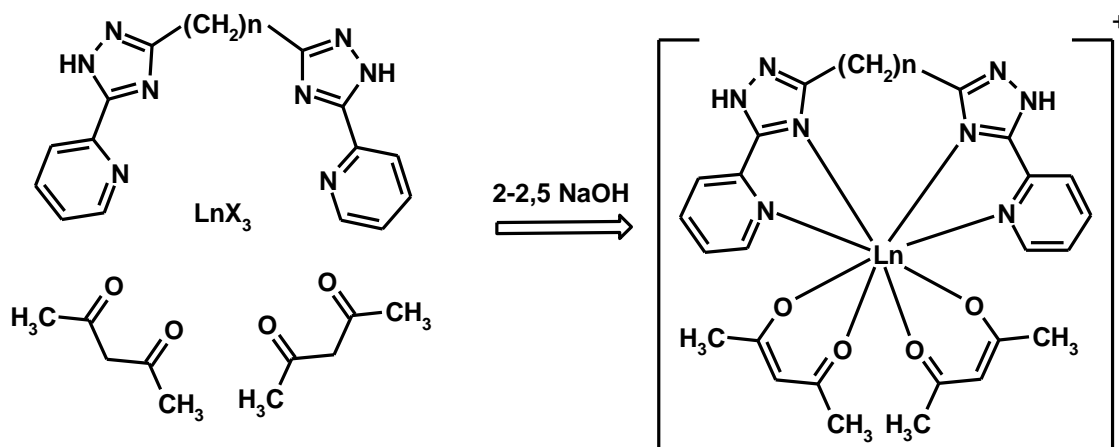


Рисунок 7.11. Спектры ЭЛ устройства V при различных напряжениях.

7.2 Синтез и исследование катионных гетеролигандных комплексов лантанидов, биспиридинтриазолилалканов и ацетилацетона

7.2.1 Синтез, ИК и ТГ характеристика комплексов лантанидов, биспиридинтриазолилалканов и ацетилацетона

Взаимодействие хлоридов или нитратов лантанидов, ацетилацетона и биспиридинтриазолилалкана в мольном соотношении 1:2:1 в спиртовом растворе в присутствии трех эквивалентов щелочи приводит к двум типам продуктов реакции. Первый - малорастворимый осадок, кристаллизующийся сразу после добавления щелочи, представляет собой смесь основных ацетилацетонатов 4f-металлов. Второй – катионные гетеролигандные комплексы лантанидов с ацетилацетоном и биспиридинтриазолилалканами, которые выделяются при медленном упаривании раствора. Увеличить выход катионных комплексов можно за счет уменьшения количества щелочи до 2-2,5 эквивалентов. Полученные комплексы представляют собой бесцветные кристаллические соединения, хорошо растворимые как в спиртах, так и в воде [380].



В ИК-спектрах катионных комплексов **K124** и **K125** в области $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ регистрируется широкая полоса, отнесенная к валентным колебаниям групп N-H и O-H, связанных системой водородных связей. Напротив, комплексы с триметиленовым спейсером в данной области содержат полосу малой интенсивности с максимумом при 3240 см^{-1} , отвечающую колебаниям группы N-H триазольного кольца. Полоса колебаний кетонной формы ацетилацетона (1728 см^{-1}) в спектре отсутствует и вместо нее регистрируется интенсивная полоса в области $1584\text{--}1596\text{ см}^{-1}$ отвечающая валентным колебаниям групп C=O ацетилацетонат-анионов, координированных в енольной форме. Полоса валентных колебаний C=N триазольного цикла смещена по сравнению со свободным лигандом в коротковолновую область на $38\text{--}40\text{ см}^{-1}$. Положение полос, отвечающих колебаниям заместителей в дикетонат-анионах и спейсированных пиридилтриазолов совпадает с литературными значениями. Полоса валентных колебаний нитрат-аниона в комплексах **K124** и **K125** регистрируется при $1384\text{--}1386\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о его внешнесферном положении.

Сольватный состав и термическая устойчивость катионных комплексов были изучены методом термогравиметрического анализа. Молекулы метанола, входящие в состав соединений **K124** и **K125**, удаляются в интервале температур $55\text{--}90\text{ °C}$. Низкая температура десольватации и отсутствие заметных термических эффектов на кривой ДТА свидетельствует о внешнесферном положении молекул спирта. Нагревание данных комплексов до температур 220 и 245 °C соответственно приво-

дит к взрывообразному разложению. Комплексы **K126-K132**, содержащие хлорид-анион в качестве внешнесферного, не содержат сольватных молекул в своем составе. При температурах 218-229 °С комплексы плавятся. Дальнейшее нагревание до температур 275-285 °С приводит к началу термоокислительной деструкции, которая переходит в выгорание органического остатка.

7.2.2 Рентгеноструктурное исследование катионных комплексов лантанидов, биспиридинтриазолилалканов и ацетилацетона

Кристаллы комплексов **K126** и **K132**, пригодные для рентгеноструктурного исследования, были выращены при перекристаллизации из смеси метанол-циклогексан в первом случае, и из 96%-ного этанола во втором. Кристаллическая структура данных соединений образована из комплексного катиона, внешнесферного хлорид-аниона и молекул растворителя.

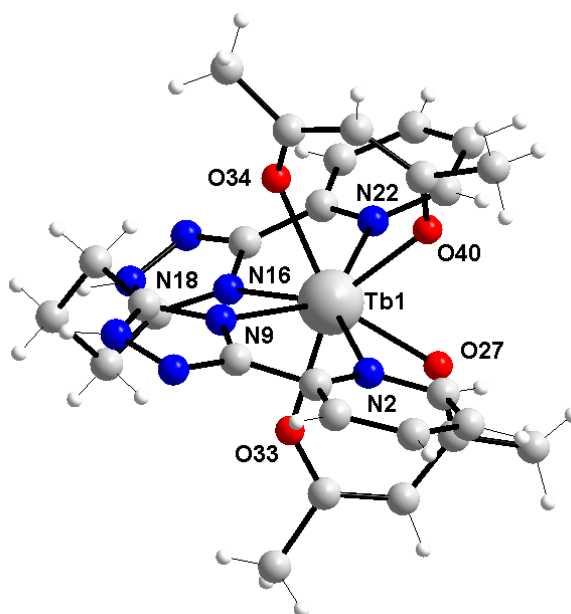
Соединение **K126** кристаллизуется с двумя молекулами циклогексана. Комплексный катион **K126** содержит восьмикординированный атом тербия, расположенный в центре искаженной квадратной антипризмы (Рисунок 7.12 а). Общая симметрия молекулы близка к C_{2v} . Основания призмы, образованные атомами O34, O40, N2, N9 (среднеквадратичное отклонение 0,025 Å) и O33, O27, N16, N22 (среднеквадратичное отклонение 0,055 Å) практически параллельны, угол между ними составляет 2,26°. Связи Tb-O заметно ассиметричны для каждого ацетилацетонат-аниона и варьируются в пределах 2,277-2,352 Å (таблица 7.8). В среднем они заметно короче аналогичных связей в Tb(acac)₃·2H₂O (2,365 Å). Один из асасхелатных циклов заметно искривлён, угол между плоскостями O34-Tb-O40 и O34-C35-C37-C38-O40 составляет 25,83°, в то же время, второй анион образует практически плоский цикл (диэдральный угол 3,96°). Два хелатофорных пиридилтриазольных фрагмента практически плоские и повернуты друг относительно друга на угол 30,94°. Четыре атома азота, координированного триазола образуют искаженный квадрат (среднеквадратичное отклонение 0,396 Å), при этом ион Tb(III) приподнят над плоскостью на 0,066 Å. Длины связей Tb-N больше для пиридиновых атомов азота, чем для атомов азота триазольного кольца.

Полости кристаллической решетки заполнены молекулами циклогексана. Внешнесферные хлорид-анионы выполняют мостиковую функцию между двумя комплексными катионами, связывая последние за счет водородных связей в centrosymmetric димеры (рисунок 7.12 б). Параметры Н-связи имеют следующие значения: $d \text{ N11-H} = 0,88 \text{ \AA}$, $d \text{ N11-Cl} = 3,052 \text{ \AA}$ и угол $\text{N11-Cl-N11}' = 157,26^\circ$.

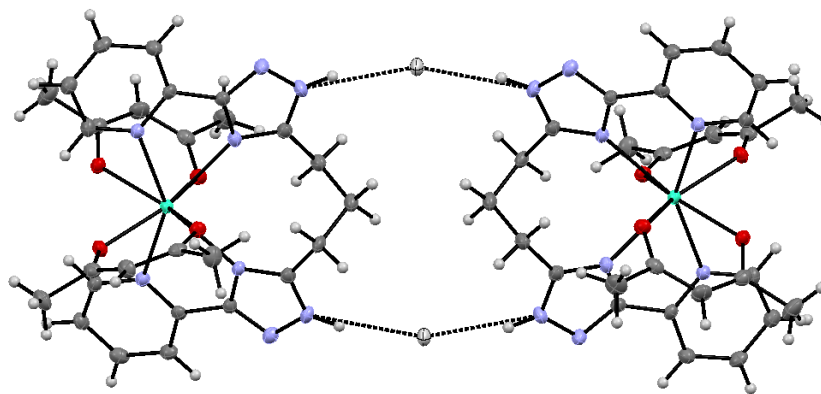
Таблица 7.9.

Значения длин координационных связей комплексов **K126·2C₆H₁₂** и **K132·2C₂H₅OH·4H₂O**.

| K126·2C₆H₁₂ | | K132·2C₂H₅OH·4H₂O | |
|--|----------|---|-----------|
| Связь | d, Å | Связь | d, Å |
| Tb1-O27 | 2,277(4) | La1-O3 | 2,281 (3) |
| Tb1-O33 | 2,331(3) | La1-O4 | 2,295 (3) |
| Tb1-O34 | 2,352(4) | La1-O2 | 2,303 (3) |
| Tb1-O40 | 2,309(3) | La1-O1 | 2,310 (3) |
| Tb1-N2 | 2,586(5) | La1-N2 | 2,482 (4) |
| Tb1-N9 | 2,525(4) | La1-N7 | 2,500 (4) |
| Tb1-N16 | 2,509(4) | La1-N1 | 2,560 (4) |
| Tb1-N22 | 2,570(4) | La1-N8 | 2,581 (4) |



a)



б)

Рисунок 7.12. а) Структура комплекса **K126**·2C₆H₁₂, б) фрагмент кристаллической решетки.

Комплекс **K132** кристаллизуется с двумя молекулами этанола и четырьмя молекулами воды, занимающими полости кристаллической решетки. Общее строение комплексного катиона аналогично тербиевому аналогу. Незначительные отличия наблюдаются для длин связей и валентных углов координационного полиэдра (таблица 7.9). Большой размер иона лантана приводит увеличению угла между плоскими пиридинтриазольными фрагментами до 34,32°. Кристаллическая упаковка характеризуется разветвленной сетью водородных связей с участием атомов азота триазольных колец, хлорид-анионов и донорных атомов молекул растворителей.

7.2.3 Фотофизические свойства катионных комплексов лантанидов, биспиридинтриазолилалканов и ацетилацетона

Спектры поглощения комплексов **K124-K132** были записаны для метанольных растворов при комнатной температуре. Параметры электронных спектров поглощения катионных комплексов представлены в таблице 7.9. Для всех комплексов регистрируется широкая полоса поглощения с максимумами при 274-279 нм ($\epsilon \sim 41200$ л/моль·см) и 300-308 нм ($\epsilon \sim 38000$ л/моль·см), относящимися к π - π^* переходу.

дам в пиридиновых кольцах и ацетилацетонатных лигандах соответственно. В твёрдом состоянии и растворах комплекс лантана **K127** проявляет молекулярную фотолюминесценцию с максимумом при 420 нм. Для остальных соединений регистрируется фотолюминесценция, характерная для каждого иона лантанида.

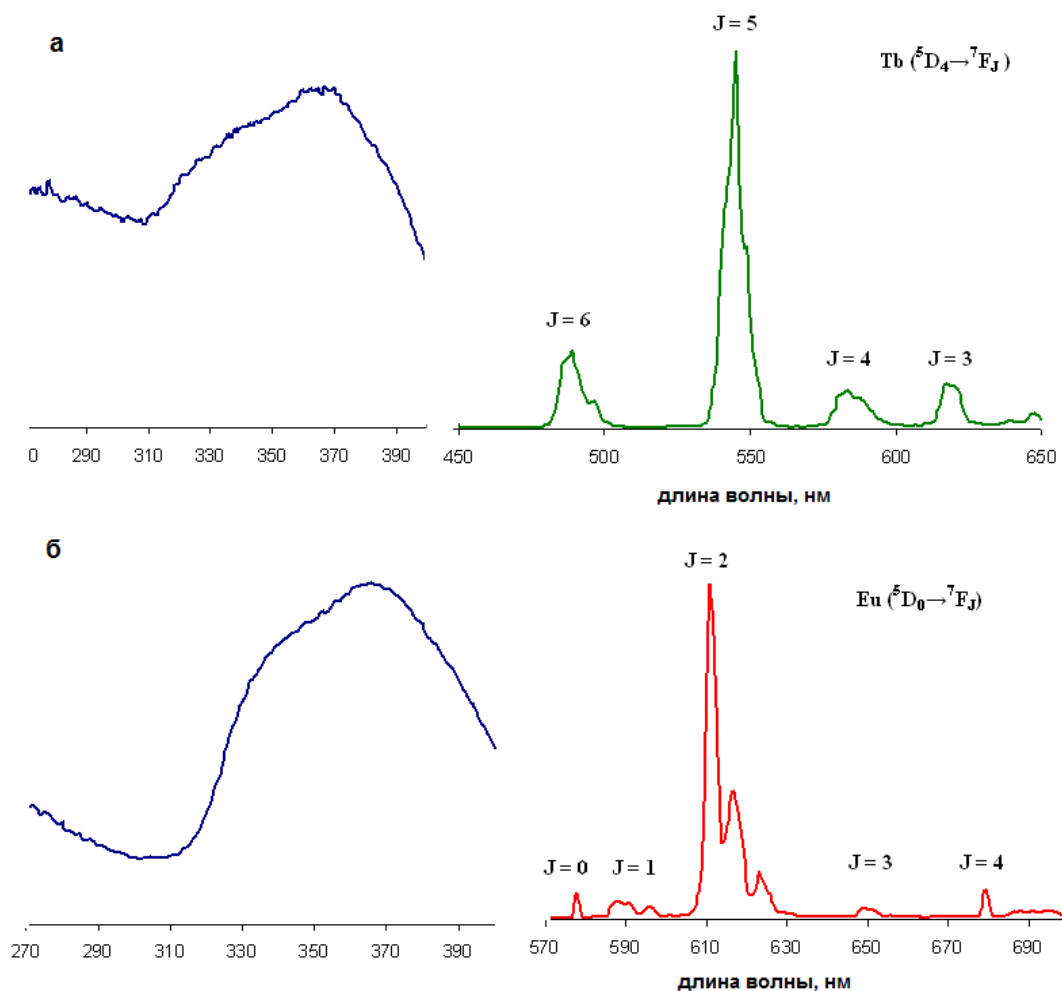


Рисунок 7.13. Спектры возбуждения и люминесценции комплексов а) $[Tb(acac)_2H_2L29]Cl$ и б) $[Eu(acac)_2H_2L29]Cl$.

Для комплексов **K124-K126** при возбуждении излучением с длиной волны 330 нм регистрируется интенсивная ионная люминесценция с максимумами при 489-490, 543-546, 584, 619-621 нм, относящаяся к переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ с $J = 6, 5, 4, 3$ соответственно.

Таблица 7.10.

Наиболее важные фотофизические характеристики катионных комплексов.

| Комплекс | Поглощение λ_{max} , нм; ϵ , л·М ⁻¹ ·см ⁻¹ | Квантовый выход, % (твёрдый обра- зец) | Квантовый выход, % (Н ₂ О) | Время жизни, твёрдые образцы мкс | Время жизни, Н ₂ О/Д ₂ О мкс |
|---|--|---|---|--|--|
| Tb(acac)₂(H₂L27)NO₃ | 282 (41100), 309 (37600) | 45 | - | 1590 | - |
| Tb(acac)₂(H₂L28)NO₃ | 280 (40900), 302 (38050) | 40 | - | 1445 | - |
| Tb(acac)₂(H₂L29)Cl | 279 (41200), 302 (37900) | 38 | 7,4 | 1482 | 1034/1172 |
| Eu(acac)₂(H₂L29)Cl | 275 (41100), 300 (38100) | 16 | 4,3 | 1092 | 608/878 |
| Sm(acac)₂(H₂L29)Cl | 277 (41200), 307 (37950) | 4,5 | 1,8 | 51 | 37/- |
| Dy(acac)₂(H₂L29)Cl | 275 (41200), 308 (38100) | 0,70 | 0,32 | 17 | 6,3/- |
| Yb(acac)₂(H₂L29)Cl | 278 (41150), 304 (38600) | 0,97 | 0,85 | 9,5 | 8,8/- |
| Nd(acac)₂(H₂L29)Cl | 277 (41100), 302 (38150) | 0,16 | 0,09 | 0,55 | 0,11/- |

Спектр возбуждения и люминесценции представлен на рисунке 7.13а. Полоса, отвечающая переходу ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, наиболее интенсивная. Квантовый выход для твердых образцов незначительно уменьшается при увеличении длины спейсера. Время жизни, измеренное для затухания полосы перехода ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, варьирует в пределах 1590-1445 мкс. Для серии изоструктурных комплексов **K126-K131**, регистрируется 4f-люминесценция, характерная для конкретного иона. Спектральные характеристики для данных соединений представлены в таблице 7.10. Наибольшую интенсивность люминесценции проявляет комплекс европия (Рисунок 7.13 б.). Для него регистрируется серия полос, отвечающих ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ переходам. Наиболее интенсивная полоса с максимумом при 612 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) расщепляется на три компоненты, вследствие низкой симметрии комплекса. Квантовый выход фотолюминесценции составляет 16%. Интенсивность фотолюминесценции комплексов остальных лантанидов заметно ниже. Попытки получить качественные пленки для катионных соединений были безуспешными, что снижает ценность комплексов **K124-K131** для создания электролюминесцентных устройств.

Отличительной особенностью координационных соединений **K126-K131** является их растворимость в воде. Данный фактор является одним из основных при использовании фотолюминесцентных комплексов в качестве биозондов и маркеров. Кроме этого, некоторыми авторами отмечается перспективность использования полипиридинных производных для биоаналитических испытаний [380]. Основными показателями качества биомаркеров являются высокая интенсивность люминесценции и время жизни. С целью изучения возможности использования указанных соединений в качестве люминофоров в водных средах были изучены фотофизические свойства растворов **K126-K131**.

Наибольшая интенсивность фотолюминесценции была зарегистрирована для комплексов европия и тербия. Спектры данных соединений характеризуются тем же набором полос, что и твердые образцы, однако степень разрешения тонкой структуры сигналов ниже. Последнее наблюдение может быть связано со существованием в растворе нескольких форм комплекса вследствие конформационной подвижности алифатического спейсера.

В растворе комплекса **K126** регистрируется только одна полоса, отвечающая переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, что является убедительным доказательством существования только одной люминесцентной формы комплекса. Квантовый выход растворов соединений ожидаемо уменьшается в ряду Tb-Eu-Sm-Dy-Yb-Nd. При этом интенсивность люминесценции в растворах в несколько раз меньше интенсивности твердых образцов. Одной из причин этого может быть координация молекул воды. Как известно, наличие О-Н осцилляторов во внутренней координационной сфере увеличивает вероятность безызлучательных процессов потери энергии. Для однозначного установления этого факта были изучены кривые затухания интенсивности люминесценции для комплексов тербия и европия в растворах в H_2O и D_2O . Используя известные выражения [382]:

$$\text{Для Tb } q = 5(1/\tau_{H_2O} - 1/\tau_{D_2O} - 0,06), \quad q = 0,21;$$

$$\text{Для Eu } q = 1,2(1/\tau_{H_2O} - 1/\tau_{D_2O} - 0,25 - 0,075x), \quad q = 0,26,$$

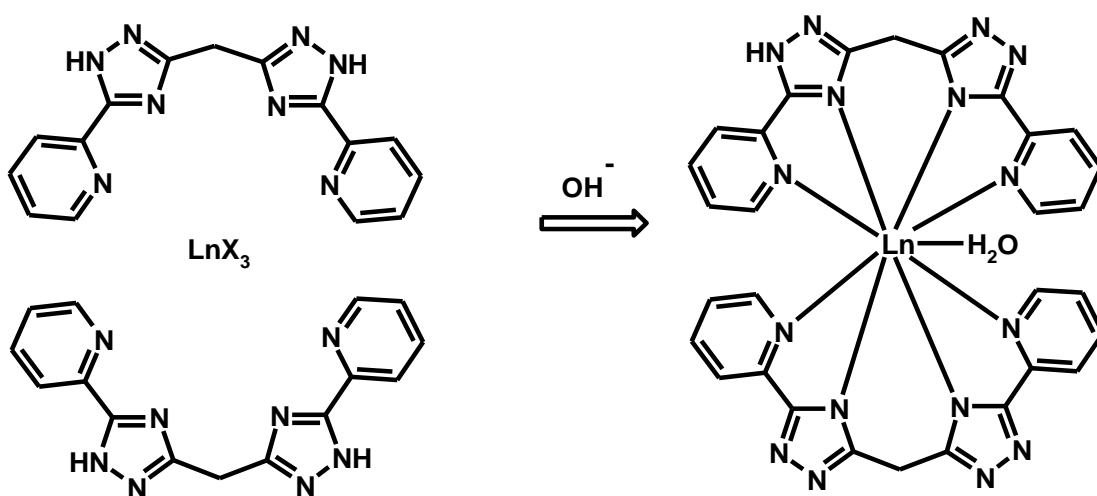
было показано отсутствие молекул воды в координационной сфере.

Одним из факторов, способствующих уменьшению интенсивности фотолюминесценции, является неэффективный перенос энергии от лигандов к металлу. В пользу этого утверждения свидетельствует наличие полосы, отвечающей молекулярной фотолюминесценции триазола в комплексе диспрозия. Примечательно, что время жизни и квантовый выход для комплекса диспрозия сопоставимы с аналогичными характеристиками для комплекса иттербия. Особый интерес для биоаналитических целей представляют комплексы неодима и иттербия, проявляющие 4f-люминесценцию в ближнем ИК-диапазоне. Интерес именно к данному диапазону связан с его «прозрачностью» для биообъектов [381]. Учитывая высокую степень экранирования центральных атомов комплексов **K125** и **K126**, можно ожидать высокую интенсивность люминесценции для данных соединений. Действительно время жизни и квантовый выход **K125** 8,8 мкс и 0,85% близки к максимальным значениям для комплексов иттербия [376], что позволяет рассматривать данные соединения как перспективные кандидаты для создания новых биомаркеров

7.3 Синтез и исследование молекулярных гомолигандных комплексов лантанидов и биспиридинтриазолилметана

7.3.1 Синтез и ИК и ТГ характеристика молекулярных гомолигандных комплексов лантанидов и биспиридинтриазолилметана

Высокая хелатирующая способность биспиридинтриазолилметана использована для создания гомолигандных люминесцентных комплексов состава $\text{Ln}(\text{HL27})(\text{L27})(\text{H}_2\text{O})$ [383, 384]. Было установлено, что взаимодействие нитратов и хлоридов лантанидов с двумя эквивалентами $\text{H}_2\text{L27}$ при добавлении 10%-ного водного аммиака в качестве основания до $\text{pH} = 8$ приводит к образованию молекулярных комплексов. Комплексы выделены кристаллизацией из водно-спиртовых растворов с выходом 62-86 %. Полученные соединения хорошо растворимы в горячих спиртах и воде.



В ИК спектрах координационных соединений **K133-K138** регистрируются интенсивная полоса валентных колебаний пиридинового кольца с максимумом при $1602\text{-}1604\text{ см}^{-1}$. По сравнению с положением данной полосы в свободном лиганде происходит ее смещение в длинноволновую область на $6\text{-}8\text{ см}^{-1}$, что связано с уменьшением электронной плотности вследствие координации. Наибольший сдвиг, от 1542 до $1518\text{-}1520\text{ см}^{-1}$, претерпевают полосы отвечающие колебаниям $\text{C}=\text{N}$ триазольного кольца. Отличительной чертой спектров соединений данного типа явля-

ется наличие широкой полосы в области 3000-3500 см⁻¹, связанной с колебаниями молекул воды, вовлеченных в систему водородных связей.

По данным термогравиметрического анализа комплексы имеют одинаковый сольватный состав. Комплексы устойчивы до температур 80-95 °С, дальнейшее увеличение температуры приводит к многоступенчатой дегидратации. Для координационных соединений Eu(III) и Sm(III) в интервале температур 80-105 °С удаляются две молекулы и в интервале 120-140 °С, происходит потеря оставшихся четырех молекул воды. Для комплексов Tb(III), Nd(III) и Gd(III) дегидратация происходит в интервале температур 80-140 °С. Процесс десольватации сопровождается слабым эндоэффектом при 130 °С. После удаления внешнесферных молекул воды наступает область термостабильности вплоть до температур 175-185 °С. Дальнейшее увеличение температуры приводит к потере координированной воды. Полная дегидратация заканчивается при температуре 190-205 °С и сопровождается выраженным эндоэффектом на кривой ДТА с минимумом при 195-200 °С. Дегидрированные образцы указанных соединений термически стабильны до 360-380 °С. При достижении данной температуры начинается разложение комплексов, переходящее в выгорание органической части молекулы. Последний процесс сопровождается мощными экзотермическими эффектами в интервале 480 – 690 °С.

7.3.2 Молекулярное строение молекулярных гомолигандных комплексов лантанидов и биспиридинтриазолилметана

Рентгенофазовый анализ координационных соединений **K133-K138** показал, что данные соединения образуют изоструктурный ряд. Несмотря на то, что для всех рассматриваемых комплексов были получены подходящие по размерам для рентгеноструктурного анализа кристаллы, полный анализ результатов и установление молекулярной структуры удалось выполнить только для комплексов неодима, европия и диспрозия. Низкое качество набора рефлексов для остальных соединений вероятнее всего связано с большим количеством разупорядоченных молекул воды в полостях кристаллической решетки. Строение комплекса неодима представлено на рисунке 7.14.

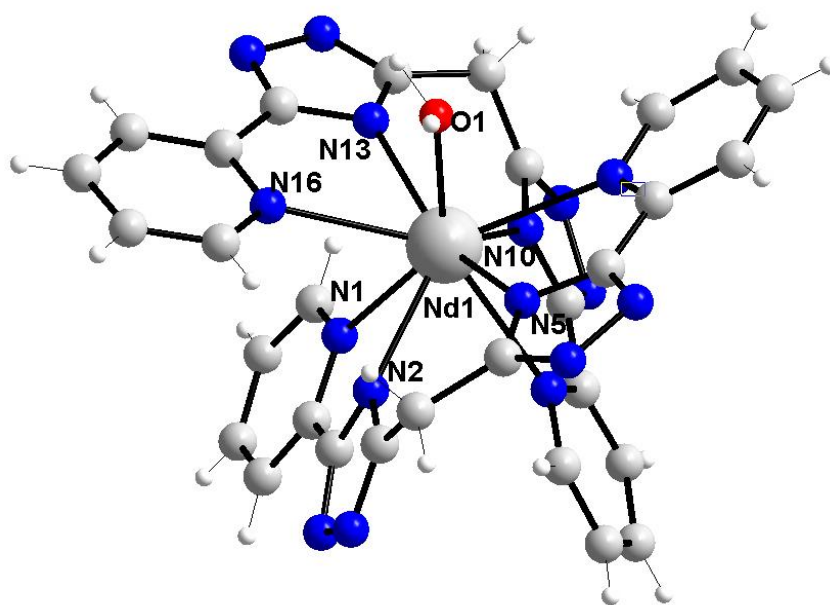


Рисунок 7.14. Структура молекулы комплекса $[Nd(HL27)(L27)H_2O] \cdot 6H_2O$.

Два тетрадентатных лиганда связывают ионы лантанидов, образуя геликатную структуру, координируясь таким образом, чтобы минимизировать взаимодействие терминальных пиридиновых колец. Следует отметить, что такой способ координации встречается довольно редко и ранее был описан лишь на нескольких примерах [174, 385]. Комплексы кристаллизуются в виде рацемата. Координационная сфера центрального атома образована восемью атомами азота молекул триазола и атомом кислорода молекулы воды. Координационный полиэдр имеет геометрию искаженной одношапочной антипризмы. Плоскости оснований, образованные атомами N1, N2, N9, N10 и N5, N8, N13, N16 образуют угол $4,09^\circ$. Длины связей Ln-N для комплекса неодима варьируют в интервале $2,509\text{--}2,582 \text{ \AA}$ в случае триазольных атомов азота и в интервале $2,695\text{--}2,746 \text{ \AA}$ для связи Nd-N_{Py}. Аналогичные связи в комплексах европия и диспрозия заметно короче вследствие меньшего ионного радиуса центрального атома (Таблица 7.11.).

Один из триазольных лигандов координирован в монопротонированной форме. Однозначно локализовать положение «кислого атома» удалось только для соединения **K136**. Пиридинилтриазольные циклы практически планарны и повернуты относительно друг друга на угол $52,91^\circ$ и $33,65^\circ$.

Значение длин координационных связей комплексов $[\text{Ln}(\text{HL27})(\text{L27})\text{H}_2\text{O}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

| $[\text{Dy}(\text{HL27})(\text{L27})\text{H}_2\text{O}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | | $[\text{Nd}(\text{HL27})(\text{L27})\text{H}_2\text{O}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | | $[\text{Eu}(\text{HL27})(\text{L27})\text{H}_2\text{O}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | |
|---|----------|---|----------|---|----------|
| Связь | d, Å | Связь | d, Å | Связь | d, Å |
| Dy1-O1 | 2,387(3) | Nd1-O1 | 2,453(3) | Eu1-O1 | 2,426(3) |
| Dy1-N2 | 2,445(4) | Nd1-N5 | 2,509(3) | Eu1-N5 | 2,481(3) |
| Dy1-N7 | 2,456(4) | Nd1-N2 | 2,522(4) | Eu1-N2 | 2,484(3) |
| Dy1-N10 | 2,490(4) | Nd1-N13 | 2,549(3) | Eu1-N12 | 2,512(3) |
| Dy1-N15 | 2,516(4) | Nd1-N10 | 2,582(4) | Eu1-N9 | 2,534(3) |
| Dy1-N1 | 2,641(4) | Nd1-N16 | 2,695(4) | Eu1-C11 | 2,659(4) |
| Dy1-N9 | 2,663(4) | Nd1-N1 | 2,690(4) | Eu1-N15 | 2,667(4) |
| Dy1-N8 | 2,690(4) | Nd1-N8 | 2,720(4) | Eu1-N1 | 2,693(4) |
| Dy1-N16 | 2,691(4) | Nd1-N9 | 2,746(3) | Eu1-N8 | 2,700(3) |

Кристаллическая упаковка комплексов **K129**, **K131** и **K132** характеризуется разветвленной сетью водородных связей с участием молекул воды и атомов азота лиганда. Координированная молекула воды одной молекулы комплекса выступает в роли мостиковой, связывая за счет Н-связей еще две молекулы соединения в кристалле (для **K131** d OH...N 2,779 и 2,849 Å соответственно и угол N-O-N равен 99,36°, для **K132** d OH...N 2,720 и 2,797 Å соответственно и угол N-O-N равен 98,26°). Триазольные циклы соседних энантиомерных молекул комплекса **K131** связаны друг с другом стэкинг-взаимодействием с межплоскостным расстоянием 3,281 Å. Для комплексов диспрозия и европия стэкинг-взаимодействие не наблюдается.

7.3.3 Фотофизические свойства молекулярных гомолигандных комплексов лантанидов и биспиридинтриазолилметана

Спектры поглощения координационных соединений **K133-K138** были записаны для метанольных растворов с концентрацией $\sim 10^{-4}$ М. Для всех комплексов регистрируются две интенсивных полосы с максимумами при 254-256 нм и 284-287 нм (Таблица 7.9.). Длинноволновая полоса отвечает π - π^* переходу в пиридиальном кольце, а коротковолновая - в триазольном. По сравнению со спектром свободного лиганда в УФ-спектрах комплексов наблюдается незначительный (13-15 нм) бато-

хромный сдвиг для триазольной полосы, вследствие депротонирования лиганда. Полосы, отвечающие $f-f$ переходам, не регистрируются.

Спектры 4f-люминесценции комплексов **K133-K137** были записаны при комнатной температуре как для растворов, так и для твердых образцов. Во всех случаях была зарегистрирована характерная для данного иона люминесценция: в видимом диапазоне для ионов Tb(III), Eu(III), Sm(III) и Dy(III) и в ближнем ИК-диапазоне для Nd(III). Молекулярная флуоресценция не регистрируется, что свидетельствует об эффективном переносе энергии от лиганда к металлу.

Возбуждение излучением с длиной волны 330 нм приводит к появлению характерной зеленой люминесценции иона тербия. В спектре регистрируются полосы, отвечающие переходам с возбужденного состояния 5D_4 на основной терм 7F_J ($J = 1, 2, 3, 4, 5, 6$). Наибольшая интенсивность зарегистрирована для полосы $^5D_4-^7F_5$ с максимумом при 542 нм. Затухание люминесценции, рассчитанное для полосы СЧП, описывается моноэкспоненциальной кривой с временем жизни – 1402 мкс. Значение квантового выхода для твердого образца **K133** составляет 13,5 %.

В спектре твердого образца комплекса европия регистрируется серия полос, отвечающих $f-f$ переходам. Наиболее интенсивная полоса $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ перехода расположена при 617 нм. Низкая симметрия окружения центрального атома приводит к расщеплению терма 7F_2 на три подуровня и появлению трех составляющих в СЧП полосе. Полосы, отвечающие 7F_1 и 7F_4 переходам, также имеют довольно большую интенсивность и расщепляются на две и четыре компоненты соответственно.

Таблица 7.12.

Наиболее важные фотофизические свойства комплексов $[\text{Ln}(\text{HL27})(\text{L27})\text{H}_2\text{O}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

| Комплекс | Поглощение λ , нм; (ϵ , л/моль·см) | Квантовый выход (гидрат/безводный), % | Квантовый вы- ход (водный раствор), % | Время жизни, твердые об- разцы, мкс | Время жизни $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$, мкс | Φ |
|--------------------------------------|--|---|---|--|---|--------|
| Tb(HL27)(L27)(H₂O) | 256 (27800) 285 (25600) | 13,5/41,2 | 10,2 | 1402 | 936/1272 | 1,11 |
| Eu(HL27)(L27)(H₂O) | 257 (27950) 284 (25700) | 4,3/15,0 | 2,1 | 540 | 418/845 | 1,06 |
| Sm(HL27)(L27)(H₂O) | 254 (27750) 284 (25800) | 0,8/1,2 | 0,6 | 24 | - | - |
| Dy(HL27)(L27)(H₂O) | 256 (27850) 287 (25600) | 3,8/4,5 | 0,4 | 27 | - | - |
| Nd(HL27)(L27)(H₂O) | 256 (27950) 287 (25450) | 0,05/0,11 | 0.02 | 2.3 | - | - |

Отношение интенсивностей полос переходов ${}^5D_0-{}^7F_2$ и ${}^5D_0-{}^7F_1$, (3,4) и наличие полосы ${}^5D_0-{}^7F_0$ перехода свидетельствуют о низкой симметрии ближайшего окружения центрального атома. Значение квантового выхода составляет 4,3 %, время жизни равно 540 мкс. Такие низкие показатели согласуются с наличием молекулы воды в координационной сфере.

Интенсивность люминесценции комплексов самария и диспрозия заметно меньше и характеризуется значением квантового выхода 0,8% и 1,3% соответственно. В спектре комплекса неодима регистрируются три полосы, отвечающие переходам ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{J/2}$ ($J = 9, 11$ и 13), с максимумами при 892, 1064 и 1336 нм соответственно. Время жизни возбужденного состояния составляет 0,23 мкс, квантовый выход 0,08%.

В целом интенсивность люминесценции комплексов уменьшается в ряду Tb-Eu-Dy-Sm-Nd. Данный ряд хорошо согласуется с соотношением между энергией триплетного уровня лиганда и излучающего уровня лантанида. Лучшие показатели люминесценции комплекса тербия связаны с величиной энергетического зазора ${}^3T-{}^5D_4$ (2436 см^{-1}), что близко к оптимальному значению (2400 см^{-1}) согласно эмпирическому правилу Латва [288]. Несмотря на это, абсолютное значение квантового выхода для комплекса **K133** невелико, что может быть связано с тушащим действием координированных молекул воды. С этим же фактом связаны и невысокие значения времени жизни, зарегистрированном для всех соединений данного типа.

Результаты термогравиметрических исследований указывают на возможность получения безводных образцов комплексов **K133-K137** за счет нагревания до температуры 200 °С. Полнота дегидратации была подтверждена результатами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Были исследованы спектры люминесценции для безводных образцов всех комплексов данной серии.

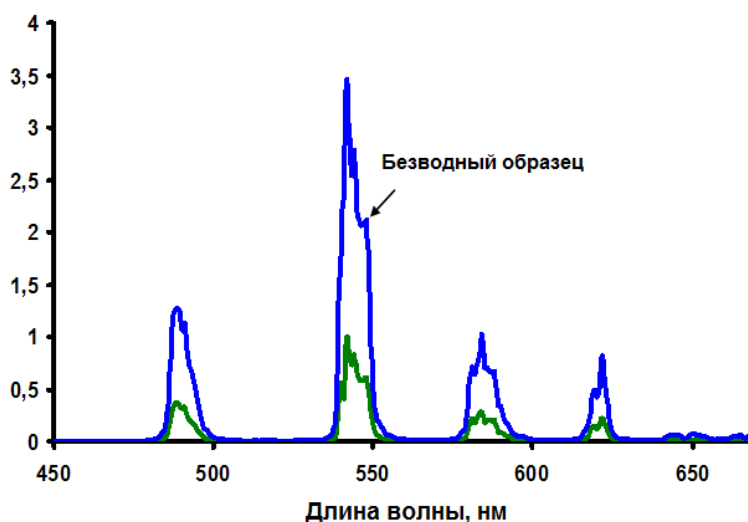


Рисунок 7.15. Спектры фотолюминесценции твердого образца комплекса $[Tb(HL27)(L27)H_2O] \cdot 6H_2O$ в виде гидрата и его безводного аналога.

В целом вид спектров не претерпевает значительного изменения, за исключением комплекса европия, для которого изменяется относительная интенсивность полос. Последнее может быть связано с изменением симметрии ближайшего окружения. Общая интенсивность люминесценции при этом возрастает в 1,5 - 3,4 раз. Лучшие показатели были получены для комплекса тербия, квантовый выход для которого составил 41,2%. Следует отметить, что безводные образцы являются гигроскопичными и при хранении на воздухе интенсивность люминесценции уменьшается.

Возможность усиления люминесценции за счет замещения координированной молекулы воды была продемонстрирована для растворов комплексов **K133** и **K134**. Общий вид спектров совпадает со спектрами твердых образцов, но сигналы заметно уширены, что в случае комплекса европия затрудняет анализ тонкой структуры. Тем не менее, наличие синглетного сигнала 5D_0 - 7F_0 перехода свидетельствует о существовании только одной формы комплекса европия в растворе. Квантовый выход люминесценции водных растворов комплексов **K133** и **K134** составляет 10,2 % и 2,1 % соответственно. Значение времени жизни, измеренное для растворов в H_2O и D_2O , позволило оценить количество координированных молекул воды. Полученное значение близко к единице для обоих комплексов. При записи спектров люминесценции в растворах ДМСО наблюдается значительное (2,4-2,7

раз) увеличение интенсивности люминесценции по сравнению с водными растворами. Данный факт, очевидно, связан с замещением координированных молекул воды на молекулы ДМСО.

Люминесценция растворов комплексов **K132** и **K133** демонстрирует чувствительность не только к типу растворителя, но и к pH раствора. Такие pH-чувствительные люминофоры, являются перспективными объектами для биомедицинского исследования внутриклеточных процессов, идущих с переносом протона [386]. Особенно востребованными являются индикаторы, работающие в области «биологических» значений pH (4,5-7,5). Большинство люминофоров такого рода построены из органических молекул. pH-Чувствительные люминофоры на основе комплексов лантанидов представлены единичными примерами [387]. Рассматриваемые соединения являются перспективными объектами для создания сенсоров именно такого типа, поскольку содержат два потенциально люминесцентных центра - ион лантанида и спейсерированный пиридилтриазол. При исследовании комплексообразования **H₂L27** с ионом тербия было установлено, что при первоначальном смешивании исходных соединений в кислой среде регистрируется интенсивная синяя фотолюминесценция лиганда. При добавлении избытка аммиака регистрируется зеленая люминесценция (Рисунок 7.16.).



Рисунок 7.16. Фотолюминесценция раствора комплекса $[Tb(HL27)(L27)H_2O] \cdot 6H_2O$ при $pH \approx 4$ (слева) и $pH \approx 8$ (справа).

Для изучения флуоресцентных свойств было выполнено pH-метрическое титрование с регистрацией интенсивности люминесценции. Было установлено, что при увеличении pH от 6,2 до 9,0 наблюдается почти 95-кратное увеличение интенсивности люминесценции тербия (мониторинг проводился по переходу $^5D_4 - ^7F_5$

при 542 нм). В тоже время молекулярная флуоресценция лиганда с максимумом при 454 усиливается в 35 раз при уменьшении pH от 6,4 до 4 (Рисунок 7.17.).

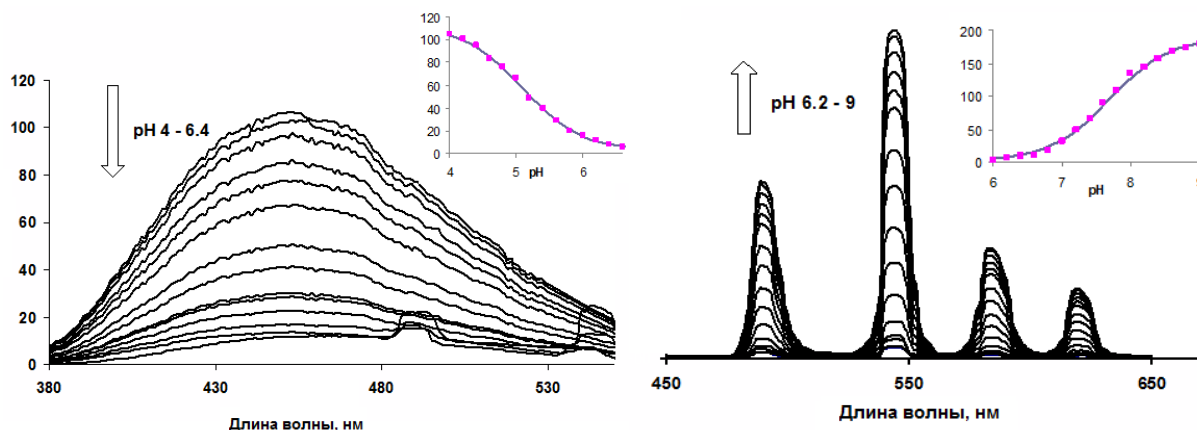


Рисунок 7.17. Изменение профиля спектров люминесценции $[Tb(HL27)(L27)H_2O] \cdot 6H_2O$ при pH-метрическом титровании.

Таким образом, изменение характера та интенсивности люминесценции в процессе титрования свидетельствует о реализации pH-сенсорных свойств комплекса тербия. Результаты титрования могут быть интерпретированы как результат двухступенчатого кислотно-основного равновесия между H_2L27 и $TbL(HL)$ как сильных люминофоров и $Tb(HL27)_2^+$ как нелюминесцирующего соединения. Последняя форма существует в области pH 6-6,6. Аналогичные pH-чувствительные свойства были зарегистрированы и для комплекса **K129**, однако меньшая эффективность 4f-люминесценции европия снижает ценность данного сенсора.

7.4 Краткие выводы к главе 7.

1. Синтезированы, выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы гомо- и гетеролигандные координационные соединения лантанидов и спейсированных пиридитриазолов. Определены оптимальные условия синтеза катионных и молекулярных гетеролигандных комплексов. Изучены спектральные и термические свойства координационных соединений.
2. Методом рентгеноструктурного анализа, показано, что биспиридинилтриазолилалканы во всех случаях выступают как моноуклирующие тетрадентные ли-

ганды. В случае гетеролигандных комплексов координационные возможности центральных атомов реализуются за счет присоединения атомов кислорода дикетонат-анионов и, в ряде случаев, молекулы спирта. Для гомолигандных комплексов за счёт координации двух биспиридинил-триазилилметанат-анионов и одной молекулы воды.

3. Изучены фотофизические свойства координационных соединений как для твердых образцов так и для растворов. Показано что комплексы проявляют эффективное излучение при возбуждении УФ-излучением, механическими методами и электрическим током. Установлен высокий сенсibiliзирующий эффект спейсированных пиридилтриазолов на ионную люминесценцию лантанидов. Эффективность фотолюминесценции определяется сочетанием трех факторов:

- высокими экранирующими свойствами биспиридинилтриазилилалканов,
- высоким коэффициентом экстинкции,
- эффективным переносом энергии на металл.

Высказано предположение о влиянии разницы энергий триплетных уровней лигандов на эффективность переноса энергии возбуждения.

4. Зарегистрирована высокая эффективность фотолюминесценции катионных комплексов в водных растворах. Установлено, что спейсированные триазолы являются эффективным экраном препятствующим координации низкомолекулярных молекул растворителя, что позволяет рекомендовать данные люминофоры в качестве биометок.

5. Для гомолигандных комплексов установлено тушение люминесценции за счет колебаний ОН групп координированной молекулы воды. Предложены методы усиления интенсивности излучения за счет вытеснения молекулы воды термическим нагреванием (твёрдые образцы) и молекулами ДМСО в растворе.

6. Установлено, что гомолигандные комплексы европия и тербия демонстрируют рН-чувствительную фотолюминесценцию в области биологически важных значений рН за счет обратимого равновесия между люминесцентными формами комплекса (4f-люминесценции в нейтральной и слабощелочной средах) и лигандом (молекулярной люминесценции в кислых средах).

7. Сочетание высокой термической стабильности и эффективной фотолюминесценции позволяет использовать данные соединения в качестве эмиттеров для электролюминесцентных устройств. Наличие пиридилтриазольных фрагментов улучшает электрон-транспортные свойства пленок и позволяет уменьшить количество слоев ОЭЛУ при сохранении яркости люминесценции.

ВЫВОДЫ

В ходе выполнения диссертационной работы осуществлено систематическое исследование новых моно- и полинуклеирующих лигандов на основе биспиридил-триазолилалканов и пиридилтриазолов, функционализированных азометиновыми группами, и координационных соединений на их основе. Проанализирован большой массив данных о структурных особенностях синтезированных соединений, их физико-химических и биологических свойствах. Определены направления практического применения синтезированных комплексов.

1. Предложен новый способ функционализации пиридилтриазолов за счет введения в 5-ое положение триазольного кольца люминофорных заместителей азометинового типа, а также за счет спейсерирования пиридилтриазольных фрагментов. Изучены фотофизические свойства синтезированных триазолов. Установлены корреляции «структура-свойство» и факторы, определяющие параметры фотолуминесценции. Сформулированы условия использования пиридилтриазолов для люминесцентного определения ионов цинка.

2. Разработаны эффективные методы синтеза полиядерных координационных соединений на основе биспиридилтриазолилалканов – дитопных лигандов с алифатическим спейсером. Методами РСА, ЯМР, электронной, ЭПР и ИК-спектроскопии установлены основные особенности координации пиридилтриазолов. Выявлены факторы, определяющие особенности структурной координационной химии спейсерированных пиридилтриазолов. Обнаружена возможность координации азометиновых производных пиридилтриазола в различных таутомерных формах. Впервые описаны полиядерные комплексы меди(II) с непланарным металлоциклом, образованные с участием мостикового триазольного фрагмента.

3. Установлено, что в полиядерных комплексах меди(II) со спейсерированными триазолами реализуется антиферромагнитное взаимодействие между парамагнитными центрами. Показано, что искажение центрального металлоцикла не является самостоятельным фактором, определяющим величину обменного параметра, а действует в совокупности с геометрическими особенностями координационного полиэдра и мостикового фрагмента.

4. Синтезирован новый класс дитопных лигандов на основе биспиколиламидразонов дикарбоновых кислот (от щавелевой до глутаровой), а также их комплексы с некоторыми 3d- и 4f-металлами. Обнаружено явление самосборки четырехядерных 2x2 структур при комплексообразовании нитратов лантанидов с бисоксалилпиколиламидразоном. Методами магнетохимии и ЭПР-спектроскопии изучены слабые обменные взаимодействия через двойной полиметиленовый спейсер в комплексах меди и спиновые переходы в комплексах железа. Зарегистрирована полевая зависимость магнитной восприимчивости для четырехядерного комплекса диспрозия, позволяющая отнести данный комплекс к классу молекулярных магнитов.

5. Исследованы фотофизические свойства координационных соединений d^{10} -металлов с функционализированными триазолами. Установлено, что комплексы цинка, кадмия и серебра являются эффективными люминофорами с квантовым выходом до 34%. Установлены факторы, определяющие интенсивность и положение максимума фотолюминесценции твердых образцов и растворов.

6. Исследована реакция превращения 5-(фенил)-2-пиридин-2-ил-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизина в 2-(2'-пиридил)-1,4-дигидро-5H-1,3,4-бензотриазепин-5-он в присутствии солей d^{10} -металлов. Установлено, что использование сульфата цинка в качестве катализатора позволяет увеличить выход реакции до 61%.

7. Изучен комплекс физико-химических и люминесцентно-спектральных характеристик гомо- и гетеролигандных координационных соединений РЗЭ с различными функционализированными пиридилтриазолами. Продемонстрирована возможность использования производных пиридилтриазола для сенсibilизации ионной люминесценции комплексов лантанидов как для твердых образцов, так и для растворов. Среди основных факторов, способствующих сенсibilизации ионной фотолюминесценции наиболее важными являются:

- снижение симметрии локального окружения центрального атома, связанное как со стерическими особенностями, так и особенностями электронного строения лигандов;
- отсутствие ОН-осцилляторов во внутренней координационной сфере за счет высоких экранирующих свойств биспиридинилтриазолилалканов;

- эффективное поглощение и перенос энергии возбуждения лигандами на излучающий уровень лиганда.
8. Установлено, что изоструктурность аддуктов трисацетилацетатных комплексов лантана, тербия и европия позволяет создавать гетерометалльные твердые растворы $\text{La}_x\text{Eu}_y\text{Tb}_z(\text{acac})_3\text{L13}$, сочетающие синий (комплекс лантана), зеленый (комплекс тербия) и красный (комплекс европия) источники излучения, что в совокупности дает практически белое свечение.
 9. Установлено, что гомолигандные комплексы европия и тербия демонстрируют pH-чувствительную фотолюминесценцию в области биологически значимых значений pH за счет обратимого равновесия с участием люминесцентных форм комплекса (4f-люминесценция в нейтральной и слабощелочной средах) и лиганда (молекулярная люминесценция в кислых средах).
 10. Сочетание высокой термической стабильности и эффективной фотолюминесценции позволяет использовать координационные соединения d^{10} -металлов и лантанидов с пиридилтриазолами в качестве эмиттеров для электролюминесцентных устройств. Созданные электролюминесцентные ячейки демонстрируют высокую эффективность при низком пороговом напряжении (6-8 В). Наличие пиридилтриазольных фрагментов улучшает электрон-транспортные свойства пленок и позволяет уменьшить количество слоев электролюминесцентных устройств при сохранении яркости свечения.

Список литературы

1. Zhang, J.-P. Metal Azolate Frameworks: From Crystal Engineering to Functional Materials / J.-P. Zhang, Y.-B. Zhang, J.-B. Lin, X.-M. Chen // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112. – P. 1001–1033.
2. Decurtins, S. Multifunctional coordination compounds: design and properties / S. Decurtins, R. Pellaux, G. Antorrena, F. Palacio // *Coord. Chem. Rev.* – 1999. – V. 190–192. – P. 841–854.
3. Allendorf, M. D. Luminescent metal–organic frameworks / M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38. – P. 1330–1352.
4. Kreno, L. E. Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors / L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112. – P. 1105–1125.
5. Zou, R. Storage and separation applications of nanoporous metal–organic frameworks / R. Zou, A. I. Abdel-Fattah, H. Xu, Y. Zhao, D. D. Hickmott // *CrystEngComm.* – 2010. – V. 12. – P. 1337–1353.
6. Qiu, S. Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal-organic frameworks with multifunctional properties / S. Qiu, G. Zhu // *Coord. Chem. Rev.* – 2009. – V. 253. – P. 2891–2911.
7. Eliseeva, S.V. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. S. V. Eliseeva and J.-C.G. Bunzli / *Chem. Soc. Rev.* – 2010. V. 39. P - 189–227.
8. Kitagawa, S. Functional Porous Coordination Polymers / S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – P. 2334–2375.
9. Ichikawa, M. Bipyridyl substituted triazoles as hole-blocking and electron-transporting materials for organic light-emitting devices. / M. Ichikawa, S. Fujimoto, Y. Miyazawa, T. Koyama, N. Yokoyama, T. Miki, Y. Taniguchi // *Org. Electron.* – 2008. - V. 9. - P. 77-84.
10. Aromía, G. Triazoles and tetrazoles: Prime ligands to generate remarkable coordination materials. / G. Aromía, L.A. Barriosa, O. Roubeaub, P. Gamez. // *Coord. Chem. Rev.* – 2011. – V. 255. – P. 485–546.
11. Haasnoot, J.G. Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands. / Haasnoot J.G. // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. - V. 200–202. - P. 131–185.
12. Zhang, J.-P. Crystal engineering of binary metal imidazolate and triazolate frameworks / J.-P. Zhang and X.-M. Chen. // *Chem. Commun.* – 2006. P. 1689–1699.
13. Klingele, M. H. The coordination chemistry of 4-substituted 3,5-di(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazoles and related ligands. / M. H. Klingele, S. Brooker. // *Coord. Chem. Rev.* – 2003. - V. 241. - P. 119-132.

14. Kitchen, J.A. Spin crossover in iron(II) complexes of 3,5-di(2-pyridyl)-1,2,4-triazoles and 3,5-di(2-pyridyl)-1,2,4-triazolates. / J. A. Kitchen, S. Brooker. // *Coord. Chem. Rev.* – 2008. - V. 252. - P. 2072–2092.
15. Zhang, R.-B. Anion-Induced coordination versatility of 1H-1,2,4-triazole-3-thiol (HtrzSH) affording a new hybrid system of cadmium(II) polymers: synthesis, structure, and luminescent properties. / R.-B. Zhang, Z.-J. Li, J.-K. Cheng, Y.-Y. Qin, J. Zhang and Y.-G. Yao. // *Crystal Growth & Design.* – 2008. - V. 8. – P. 2562–2573.
16. Freund, M. Ein Verfahren zur Darstellung des Triazols und seiner Homologen. / M. Freund, C. Meinecke. // *Berichte.* – 1896. - V. 29. – P. 2483-2490.
17. Potts, K.T. The Chemistry of 1,2,4-Triazoles. / K.T. Potts. // *Chem. Rev.* 1961. – V. 61. – P. 87-127.
18. Chen, X.-M. Solvothermal in Situ Metal/Ligand Reactions: A New Bridge between Coordination Chemistry and Organic Synthetic Chemistry. / X.-M. Chen, M.-L. Tong // *Acc. Chem. Res.* - 2007. - V. 40. P. 162-170.
19. Zhai, Q. G. Synthesis, structure and blue luminescent properties of a new silver(I) triazolate coordination polymer with 8²10-a topology. / Q. G. Zhai, M. C. Hu, S. N. Li, Y. C. Jiang, // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. - V. 362. - P. 1355-1357.
20. Zhang, J.-P. Two Unprecedented 3-Connected Three-Dimensional Networks of Copper(I) Triazolates: In Situ Formation of Ligands by Cycloaddition of Nitriles and Ammonia. / J.-P. Zhang, S.-L. Zheng, X.-C. Huang, X.-M. Chen. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2004. - V. 43. - P. 206-209.
21. Cheng, L. In Situ solvothermal generation of 1,2,4-triazolates and related compounds from organonitrile and hydrazine hydrate: a mechanism study. / L. Cheng, W.-X. Zhang, B.-H. Ye, J.-B. Lin, and X.-M. Chen // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. - P. 1135-1143.
22. Ouellette, W. Hydrothermal Chemistry of the Copper–Triazolate System: A Microporous Metal–Organic Framework Constructed from Magnetic {Cu₃(μ₃-OH)(triazolate)₃}²⁺ Building Blocks, and Related Materials. / W. Ouellette, M.H. Yu, C.J. O'Connor, D. Hagrman, J. Zubieta. // *Angew. Chem.Int. Ed.* -2006. – V. 45. - P. 3497–3500.
23. Bondar, O.A., New microporous copper(II) coordination polymers based upon bifunctional 1,2,4-triazole/tetrazolate bridges. / O.A. Bondar, L.V. Lukashuk, A.B. Lysenko, H. Krautscheid, E.B. Rusanov, A.N. Chernega, K.V. Domasevitch. // *CrystEngComm.* - 2008. – V. 10. - P. 1216–1226.
24. Zhang, J. P. Copper(I) 1,2,4-Triazolates and Related Complexes: Studies of the Solvothermal Ligand Reactions, Network Topologies, and Photoluminescence Properties. / J. P. Zhang, Y. Y. Lin, X. C. Huang, X. M. Chen. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 5495–5506.

25. Gorter, S. 1,2,4-Triazole complexes. XV. The structure of tetraaquasulphato(1,2,4-triazole)manganese(II). / S. Gorter, D.W. Engelfriet. // Acta Crystallogr. Sect. B – 1981. - V. 37. – P. 1214-1218.
26. Haasnoot, J.G. catena-Di- μ -thiocyanato-N,S-bis(1H-1,2,4-triazole-N⁴)cadmium $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3)_2(\text{NCS})_2$; a third structure type of composition $\text{M}(\text{NCS})_2(1,2,4\text{-triazole})_2$ / J.G. Haasnoot, G.C.M. de Keyzer, G.C. Verschoor // Acta Crystallogr. Sect. C. – 1983. - V. 39. - P. 1207-1209.
27. Driessen, W.L. Structure of *fac*-(2,2'-bipyridyl)trichloro(1H-1,2,4-triazole-N⁴)iron(III), $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)\text{Cl}_3]$. / W.L. Driessen, R.A.G. de Graaff, J.G. Vos, Acta Crystallogr. Sect. C. – 1983. - V. 39. – P. 1635-1637.
28. Vos, G. Carbonyl complexes of 1,2,4-triazoles : II. The crystal structure of pentacarbonyl-4-methyl-1,2,4-triazolechromium(0), $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_3\text{H}_3\text{H}_5)$. Chromium-to-triazole π -bonding. / G. Vos, J.G. Haasnoot, G.C. Verschoor, C. Long, J.G. Vos. // J. Organomet. Chem. – 1982. - V. 231. - P. 315-321.
29. Groeneveld, L. R. Structure of bis(4-tert-butyl-1,2,4-triazole-N1)bis(isothiocyanato)zinc(II). / L.R. Groeneveld, G. Vos, S. Gorter, J.G. Haasnoot, Acta Crystallogr. Sect. B. -1982. – V. 38. - P. 2248-2250.
30. Vos, G. Crystal structure at 300 and 105 K, magnetic properties and Moessbauer spectra of bis(triaquabis(4-ethyltriazole-N1)iron(II)-N₂,N₂',N₂'')iron(II) hexakis(trifluoro-methanesulfonate). A linear, trinuclear iron(II) compound, showing a unique high-spin-low-spin transition of the central iron atom / G. Vos, R.A.G. de Graaff, J.G. Haasnoot, A.M. van der Kraan, P. de Vaal, J. Reedijk. // Inorg.Chem. – 1984. – V. 23. – P. 2905-2910.
31. Antolini, L. Synthesis, crystal and molecular structure, and magnetic properties of bis[(μ -3,5-diamino-1,2,4-triazole-N1,N2-bis(μ -3,5-diamino-1,2,4-triazolato-N1,N2) triaquacobalt(II))]cobalt(III) trichloride nonahydrate. / L. Antolini, A.C. Fabretti, D. Gatteschi, A. Giusti, R. Sessoli. // Inorg. Chem. – 1991. – V. 30. - P. 4858-4850.
32. Rietmeijer, F.J. Linear trinuclear transition-metal compounds containing 3,5-diethyl-1,2,4-triazole and fluoride as bridging ligands. X-ray structure of bis[(μ -fluoro)bis(μ -3,5-diethyl-1,2,4-triazole-N1,N2)bis(thiocyanato-N) (3,5-diethyl-1,2,4-triazole-N1)cobalt(II)-F,N1,N1']cobalt(II) dehydrate. / F.J. Rietmeijer, G.A. van Albada, R.A.G. de Graaff, J.G. Haasnoot, J. Reedijk // Inorg. Chem. – 1985. – V. 24. – P. 3597-3601.
33. Rietmeijer, F.J. Synthesis, spectroscopic and magnetic properties of linear nickel(II) and cobalt(II) trimers containing substituted 1,2,4-triazoles and fluoride as bridging ligands. The X-ray structure of bis [(μ -fluoro)bis(μ -3, 4, 5-trimethyl-1,2,4-triazole-N¹,N²)bis-(thiocyanato-N)(aqua)cobalt(II)-F,N¹,N¹'] cobalt(II) tetrahydrate. / F.J. Rietmeijer, J.G. Haasnoot, A.J. den Hartog, J. Reedijk. // Inorg. Chim. Acta. - 1986. - V. 113. - P.147-155.

34. Jarvis, J. A. J. The crystal structure of a complex of cupric chloride and 1:2:4-triazole. / J. A. J. Jarvis. // *Acta Cryst.* - 1962. – Vol. 15. – P. 964-966.
35. Asaji, T. Magnetic phase transitions in dibromo(4H-1,2,4-triazole)copper(II) and related copper(II) complexes as studied by nitrogen-14 nuclear quadrupole resonance and magnetic susceptibility measurements. / T. Asaji, H. Sakai, D. Nakamura. // *Inorg. Chem.* – 1983. – V. 22. - P. 202-206.
36. Fabretti, A.C. Catena- μ -(3,5-Diamino-1,2,4-triazole- N_2, N_4)-bis(thiocyanato- N)manganese(II). Synthesis, crystal structure, infrared and magnetic characterization. / A.C. Fabretti, A. Giusti, R. Sessoli. // *Inorg. Chim. Acta.* - 1993. – V. 205. - P. 53-57.
37. Desseyn, H.O. Catena- μ -(3,5-diamino-1,2,4-triazole N^1, N^3)-bis(thiocyanato- N) cadmium(II): Synthesis, crystal and molecular structure, and infrared and Raman characterization. H.O. Desseyn, A.C. Fabretti, W. Malavasi. / *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* – 1990. – V. 20. – P. 355-362.
38. Biagini-Cingi, M. Preparation, spectroscopic and magnetic characterization of a new series of two-dimensional transition metal compounds. The x-ray structure of poly-bis(thiocyanato- N)-bis- μ - [1,2,4] triazolo [1,5- a] pyrimidine- N^1, N^3)iron(II). / M. Biagini-Cingi, A.M. Manotti-Lanfredi, A. Tiripicchio, J.P. Cornelissen, J.G. Haasnoot, J. Reedijk. // *Inorg. Chim. Acta.* – 1987. - V. 127. – P. 189-193.
39. Krober, J. Crystal structure of $Zn(trz)Cl$ ($trz = 1^1, 2, 4$ -triazolato); a layered compound with triply bridging triazolato groups J. Krober, I. Bkouche-Waksman, C. Pascard, M. Thomann, O. Kahn, *Inorg. Chim. Acta.* 1995. – V. 230. - P. 159-163.
40. Oro, L.A. Weak intermetallic bonding in unusual trinuclear complexes: crystal structure of $[Rh_3(\mu_3-trz)(\mu_2-Cl)Cl(\eta^4-tfb)(CO)_4] \cdot \frac{1}{2}CH_2Cl_2$ and $[Rh_3(\mu_3-trz)(\mu_2-Cl)Cl(\eta^3-C_3H_5)_2(CO)_4] \cdot \frac{1}{2}C_2H_4Cl_2$ ($Htz = 1, 2, 4$ -triazole; $tfb =$ tetrafluorobenzonarelene: 5,6,7,8-tetrafluoro-1,4-dihydro-1,4-ethenonaphthalene) / L.A. Oro, M.T. Pinillos, C. Tejel, C. Foces-Foces, F.H. Cano, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1984. – P. 1687-1688.
41. Tiripicchio, A. Tetra- and tri-nuclear rhodium-palladium complexes with the 1,2,4-triazolate ligand. Crystal structure of $(\eta^3-C_3H_5)_2Pd_2Rh_2(\mu^3-trz)_2Cl_2(CO)_4$. / A. Tiripicchio, F.J. Lahoz, L.A. Oro, M.T. Pinillos, C. Tejel. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2005. - V. 100. - P. L5-L6.
42. Ouellette, W. Hydrothermal Synthesis, Structural Chemistry, and Magnetic Properties of Materials of the M^{II} /Triazolate/Anion Family, Where $M^{II} = Mn, Fe,$ and Ni . // W. Ouellette, A. V. Prosvirin, J. Valeich, K. R. Dunbar and J. Zubieta. // *Inorg. Chem.* – 2007. - V. 46. – P. 9067-9082.
43. Zhai, Q. G. Construction of Cd/Zn(II)-1,2,4-Triazolate Coordination Complexes via Changing Substituents and Anions. / Q. G. Zhai, X. Y. Wu, S. M. Chen, C. Z. Lu and W. B. Yang. / *Cryst. Growth Des.* – 2006. - V. 6. - P. 2126-2135.

44. Zhang, R. B. Novel Copper(I)-and Copper(II)-Guanazolate Complexes: Structure, Network Topologies, Photoluminescence, and Magnetic Properties. / R. B. Zhang, J. Zhang, Z. J. Li, J. K. Cheng, Y. Y. Qin, Y. G. Yao. // *Cryst. Growth Des.* – 2008. – V. 8. – P. 3735-3744.
45. Yang, C. Fluorous Metal–Organic Frameworks for High-Density Gas Adsorption. / C. Yang, X. Wang, M. A. Omary // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. - V. 129. - P. 15454–15455.
46. Ouellette, W. Hydrothermal Synthesis and Structure of a Three-Dimensional Cobalt(II) Triazolate Magnet. / W. Ouellette, J. R. Galan-Mascaros, K. R. Dunbar and J. Zubieta. / *Inorg. Chem.* – 2006. - V. 45. - P. 1909-1911.
47. Wei, G. Synthesis, Crystal Structure, and Photoluminescent Properties of Ternary Cd(II)/Triazolate/Chloride System. / G. Wei, Y.-F. Shen, Y.-R. Li, X.-C. Huang / *Inorg. Chem.* - **2010**. - V. 49. - P. 9191–9199
48. Ouellette, W. Solid-State Coordination Chemistry of the Cu/Triazolate/X System (X = F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, OH⁻, and SO₄²⁻). / W. Ouellette, A. V. Prosvirin, V. Chieffo, K. R. Dunbar, B. Hudson and J. Zubieta. // *Inorg. Chem.* – 2006. - V. 45. V. 9346-9366.
49. Chesnut, D. J. Ligand Influences on Copper Cyanide Solid-State Architecture: Flattened and Fused “Slinky”, Corrugated Sheet, and Ribbon Motifs in the Copper-Cyanide-Triazolate-Organoamine Family. / D. J. Chesnut, A. Kusnetzow, R. Birge and J. Zubieta. // *Inorg. Chem.* – 1999. V. 38. – P. 5484-5494.
50. Ouellette, W. Solid state coordination chemistry of metal-1,2,4-triazolates and the related metal-4-pyridyltetrazolates W. Ouellette, S. J. Zubieta. / *CrystEngComm.* – 2011. - V. 13. - P. 4457–4485.
51. Zhang, J.-P. Supramolecular isomerism within three-dimensional 3-connected nets: unusual synthesis and characterization of trimorphic copper(I) 3,5-dimethyl-1,2,4-triazolate. J.-P. Zhang, Y.-Y. Lin, X.-C. Huang, X.-M. Chen. // *Dalton Trans.* – 2005. – P. 3681 – 3685
52. Muller-Buschbaum, K. Three-dimensional networks of lanthanide 1,2,4-triazolates: ³_∞[Yb(Tz)₃] and ³_∞[Eu₂(Tz)₅(TzH)₂], the first 4f networks with complete nitrogen coordination K. Muller-Buschbaum and Y. Mokaddem, *Chem. Commun.* - 2006. – P. 2060-2061.
53. Zhang, J.-P. Molecular chairs, zippers, zigzag and helical chains: chemical enumeration of supramolecular isomerism based on a pre-designed metal–organic building block. / J.-P. Zhang, Y.-Y. Lin, X.-C. Huang, X.-M. Chen. // *Chem. Commun.* – 2005. – P. 1258–1260.
54. Mena, H. Synthesis and characterization of metal-organic and supramolecular compounds based on the 1,2-bis(1,2,4-triazol-4-yl)ethane ligand: PhD thesis. / Hesham Mena. - Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, 2008. – 195 p.
55. Garcia, Y. Crystal Structure, Magnetic Properties, and ⁵⁷Fe Mössbauer Spectroscopy of the Two-Dimensional Coordination Polymers [M(1,2-bis(1,2,4-triazol-4-

- yl)ethane)₂(NCS)₂] (M^{II} = Fe, Co). / Y. Garcia, G. Bravic, C. Gieck, D. Chasseau, W. Tremel, P. Gutlich. // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. - P. 9723- 9730.
56. Garcia, Y. Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopic and Magnetic Properties of an Unprecedented Three-Dimensional CuII Coordination Compound of 1,2-Bis(1,2,4-triazol-4-yl)ethane. / Y. Carcia, P.J. Van Koningsbruggen, H. Kooijman, A.L. Spek, J.G. Haasnoot, O.Kahn. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2000. – V.2000. - P. 307- 314.
57. Habib, H.A. Crystal Structure Solid-State Cross Polarization Magic Angle Spinning ¹³C NMR Correlation in Luminescent d¹⁰ Metal-Organic Frameworks Constructed with the 1,2-Bis(1,2,4-triazol-4-yl)ethane Ligand. / H.A. Habib, A. Hoffmann, H.A. Hoppe, G. Steinfeld, C. Janiak, *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. - P. 2166- 2180.
58. Yi, L. Self-Assembly of Right-Handed Helical Infinite Chain, One- and Two-Dimensional Coordination Polymers Tuned via Anions. / L. Yi, X. Yang, T.B. Lu, P. Cheng. // *Cryst. Growth Des.* – 2005. – V. 5. – P. 1215- 1219.
59. Habib, H.A. Crystal structures and solid-state CPMAS ¹³C NMR correlations in luminescent zinc(II) and cadmium(II) mixed-ligand coordination polymers constructed from 1,2-bis(1,2,4-triazol-4-yl)ethane and benzenedicarboxylate. / H.A. Habib, A. Hoffmann, H.A. Hoppe, C. Janiak. // *Dalton Trans.* – 2009. - P. 1742- 1751.
60. Habib, H.A. Mixed-ligand coordination polymers from 1,2-bis(1,2,4-triazol-4-yl)ethane and benzene-1,3,5-tricarboxylate: Trinuclear nickel or zinc secondary building units for three-dimensional networks with crystal-to-crystal transformation upon dehydration. / H.A. Habib, J. Sanchiz, C. Janiak. // *Dalton Trans.* – 2008. – P. 1734- 1744.
61. Marchetti, F. (Bis(1,2,4-triazol-1-yl)methane)silver(I) Phosphino complexes: structures and spectroscopic properties of mixed-ligand coordination polymers. / F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, M. Ricciutelli, B.W. Skelton, A.H. White. // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43. – P. 2157–2165.
62. Marchetti, F. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Silver(I) Complexes with the Bis(1,2,4-triazol-1-yl)alkane Ligand tz₂(CH₂). X-ray Structures of Two- and Three-Dimensional Coordination Polymers. / F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White. // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42. – P. 112–117.
63. Zhu, X. Syntheses and structures of three new coordination polymers with the flexible 1,2-bis(1,2,4-triazol-1-yl)ethane ligand. / X. Zhu, Y.M. Zhang, B.L. Li, Y. Zhang. // *J. Coord. Chem.* – 2006. – V. 59. – P. 513–522.
64. Van Albada, G. A. Two Examples of Novel and Unusual Double-Layered, Two-Dimensional CuII Compounds with Bridging 1,3-Bis(1,2,4-triazol-1-yl)propane. / G. A. van Albada, R. C. Guijt, J. G. Haasnoot, M. Lutz, A. L. Spek, J. Reedijk // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2000. - P. 121-126.

65. Li, B.L. Two novel zinc coordination polymers based on bis(1,2,4-triazole-1-yl)ethane and benzenedicarboxyl. / B.L. Li, B.Z. Li, X. Zhu, X.H. Lu, Y. Zhang. // *J. Coord. Chem.* – 2004. – V. 57. – P. 1361–1367.
66. Zhang, Y.-M. A novel dimeric zinc(II) complex: bis[1-1,2-bis(1H-1,2,4-triazol-1-yl)ethane- η^2 N⁴:N⁴ bis[diisothiocyanatozinc(II)]. / Y.-M. Zhang, Y.-P. Zhang, B.-L. Li and Y. Zhang. // *Acta Crystallogr. Sect. C.* – 2007. – V. 63. – P. m120-m122.
67. Li, B.L. Syntheses and structures of two zinc coordination polymers with a three-dimensional α -polonium cubic network and a two-dimensional (4,4) network. / B.L. Li, X. Zhu, J.H. Zhou, Y. Zhang. // *J. Coord. Chem.* – 2005. – V. 58. – P. 271–278.
68. Zhao, Q.H. Synthesis and structure of a one-dimensional cobalt(II) coordination polymer with 1,3-bis(1,2,4-triazol-1-yl)propane. / Q.H. Zhao, H.F. Li, X.F. Wang, Z.D. Chen. // *New J. Chem.* – 2002. – V. 26. – P. 1709–1710.
69. Liu, X.G. Syntheses, structures and luminescence of zinc and cadmium coordination polymers with bis(1,2,4-triazol-1-yl)butane and benzenedicarboxylate. / X.G. Liu, K. Liu, Y. Yang, B.L. Li. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2008. – V. 11. – P. 1273–1275.
70. Liu, Y.Y. Various metal-organic frameworks from 1D, 2D to 3D with 1,6-bis(1,2,4-triazol-1-yl)hexane. / Y.Y. Liu, L. Yi, B. Ding, Y.Q. Huang, P. Cheng. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2007. – V. 10. – P. 517–519.
71. Meng, X.R. Novel Zn (II) and Pb (II) coordination networks with large circuits: Synthesis, crystal structures and self-focusing effects. / X.R. Meng, Y.R. Liu, Y.L. Song, H.W. Hou, Y.T. Fan, Y. Zhu. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2005. – V. 358. – P. 3024–3032.
72. Tidmarsh, I. S. Octanuclear Cubic Coordination Cages. / I. S. Tidmarsh, T. B. Faust, H. Adams, L. P. Harding, W. Clegg and M. D. Ward. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 15167–15175.
73. Argent, S. P. Coordination chemistry of tetradentate N-donor ligands containing two pyrazolyl–pyridine units separated by a 1,8-naphthyl spacer: dodecanuclear and tetranuclear coordination cages and cyclic helicates. / S. P. Argent, H. Adams, T. Riis-Johannessen, J.C. Jeffery, L. P. Harding, O. Mamula and M. D. Ward. // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 45. – P. 3905–3919.
74. Stephenson, A. An octanuclear coordination cage with a ‘cuneane’ core a topological isomer of a cubic cage. / A. Stephenson and M. D. Ward. // *Dalton Trans.* – 2011. V. – 40. – P. 7824–7826.
75. Mann, K. L. V. Synthesis and co-ordination chemistry of the tetradentate chelating ligand 1,3-bis[3-(2-pyridyl)pyrazol-1-yl]propane: crystal structures of complexes with Fe(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I) and Pb(II). / K. L. V. Mann, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1998. – P. 3029–3035.
76. Stephenson, A. Molecular squares, cubes and chains from self-assembly of bis-bidentate bridging ligands with transition metal dications. / A. Stephenson and M. D. Ward. // *Dalton Trans.* – 2011. V. – 40. – P. 10360–10369.

77. Weldon, F. The synthesis, spectroscopic and electrochemical characterization of ruthenium(II) and osmium(II) polypyridyl complexes containing aryl-bridged 1,2,4-triazole ligand.: PhD thesis. / Frances Weldon. - Dublin City University, 1998. – 270 p.
78. Weldon, F. Energy Transfer Pathways in Dinuclear Heteroleptic Polypyridyl Complexes: Through-Space vs Through-Bond Interaction Mechanisms. / F. Weldon, L. Hammarstro, E. Mukhtar, R. Hage, E. Gunneweg, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, W. R. Browne, A. L. Guckian, J. G. Vos. // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43. - P. 4471-4481.
79. Lin, W.-Q. A novel nanosized {Co₁₆} metallamacrocycle incorporating four linear{Co₄} subunits bridged by polytriazolate ligands. / W.-Q. Lin, J.-D. Leng and M.-L. Tong. // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48. - P. 4477–4479.
80. Shiga, T. Triple-stranded ferric helices: a π - π interaction-driven structural hierarchy of Fe₅, Fe₇, and Fe₁₇ clusters. / T. Shiga, M. Noguchi, H. Sato, T. Matsumoto, G. N. Newton and H. Oshio. // *Dalton Trans.* – 2013. - V.42. – P. 16185-16193.
81. Garcia, Y. Spin transition in a fluorophore-tagged thermochromic dinuclear iron(II) complex. / Y. Garcia, F. Robert, A. D. Naik, G. Zhou, B. Tinant, K. Robeyns, S. Michotte and L. Piraux. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. - P. 15850–15853.
82. Vos, G. Complexes of 1,2,4-Triazoles, Part XVII The Crystal Structure of Tris- μ -(4-ethyl-1,2,4-triazole-*N*¹,*N*²)-(4-ethyl-1,2,4-triazole-*N*¹)-aquo-bis[bis(thiocyanato-*N*)-nickel(II)]hydrate, Ni₂(C₄N₃H₇)₄(H₂O)(NCS)₄·xH₂O (x~2.5). / G. Vos, A.J. Dekok, G.C. Verschoor. // *Z. Naturforsch. (B).* – 1981. – V. 36. – P. 809–813.
83. Yoo, H.S. Triazole-bridged magnetic M(II) assemblies (M = Co, Ni) capped with the end-on terephthalate dianion involving multi-intermolecular contacts. / H.S. Yoo, J.H. Lim, J.S. Kang, E.K. Koh, C.S. Hong. // *Polyhedron.* – 2007. – V. 26. – P. 4383–4388.
84. Vos, G. Transition-metal(II) thiocyanate coordination compounds containing 4-allyl-1,2,4-triazole. Structure and magnetic properties. / G. Vos, J.G. Haasnoot, G.C. Verschoor, J. Reedijk. // *Inorg. Chim. Acta.* – 1985. – V. 102. – P. 187–198.
85. Engelfriet, D.W. 1,2,4-Triazole complexes. IX. The structure of tris- μ -(4-phenyl-1,2,4-triazole-*N*¹,*N*²)-bis[bis(isothiocyanato)(4-phenyl-1,2,4-triazole-*N*¹)cobalt(II)] hydrate, Co₂(C₈H₇N₃)₅(NCS)₄·xH₂O (x~2.7). / D.W. Engelfriet, G.C. Verschoor, W. Den Brinker. // *Acta Crystallogr. B.* – 1980. – V. 36. – P. 1554–1560.
86. Engelfriet, D.W. 1,2,4-Triazole complexes. VI. The crystal structure of tris- μ -(4-methyl-1,2,4-triazole-*N*¹,*N*²)-bis[(4-methyl-1,2,4-triazole-*N*¹)bis(thiocyanato-*N*)manganese(II)], Mn₂(C₃H₅N₃)₃(NCS)₄. / D.W. Engelfriet, G.C. Verschoor, W.J. Vermin. // *Acta Crystallogr. B.* – 1979. – V. 35. – P. 2927–2931.
87. Kolnaar, J.J.A. Synthesis, Structure and Properties of a Mixed Mononuclear/Dinuclear Iron(II) Spin-Crossover Compound with the Ligand 4-(*p*-Tolyl)-1,2,4-triazole. J.J.A. Kolnaar, M.I. de Heer, H. Kooijman, A.L. Spek, G. Schmitt, V.

- Ksenofontov, P. Gütlich, J.G. Haasnoot, J. Reedijk. / *Eur. J. Inorg. Chem.* – 1999. – V. 1999. – P. 881–886.
88. Aznar, E. Coordinative Versatility of Guanazole [3,5-Diamino-1,2,4-triazole]: Synthesis, Crystal Structure, EPR, and Magnetic Properties of a Dinuclear and a Linear Trinuclear Copper(II) Complex Containing Small Bridges and Triazole Ligands. / E. Aznar, S. Ferrer, J. Borrás, F. Lloret, M. Liu-Gonzalez, H. Rodríguez-Prieto, S. García-Granda. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2006. – V. 2006. – P. 5115–5125.
89. Ren, P. 2D and 3D sulfate-water supramolecular networks templated via triazole-nickel(II) complexes. / P. Ren, B. Ding, W. Shi, Y. Wang, T.B. Lu, P. Cheng. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2006. – V. 359. – P. 3824–3830.
90. Zhou, J.H. Syntheses, structures and magnetic properties of two new water bridged dinuclear nickel(II) complexes containing derivatives of 1,2,4-triazole and pivalate ligands. / J.H. Zhou, R.M. Cheng, Y. Song, Y.Z. Li, Z. Yu, X.T. Chen, X.Z. You. // *Polyhedron.* – 2006. – V. 25. – P. 2426–2432.
91. Cheng, L. In Situ Solvothermal Generation of 1,2,4-Triazolates and Related Compounds from Organonitrile and Hydrazine Hydrate: A Mechanism Study L. Cheng, W.X. Zhang, B.H. Ye, J.B. Lin, X.M. Chen. - *Inorg. Chem.* – 2007. - V. 46. - P. 1135–1143.
92. Tong, M.L. New Reactivity of 4-Amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole: Synthesis and Structure of a Mononuclear Species, a Dinuclear Species, and a Novel Tetranuclear Nickel(II) Rectangle Box, and Magnetic Properties of the Dinuclear and Tetranuclear Complexes. / M.L. Tong, C.G. Hong, L.L. Zheng, M.X. Peng, A. Gaitarino, J.M.C. Juan. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2007. – V. 2007. – P. 3710–3717.
93. Klingele, M.H. Probing the Dinucleating Behaviour of a Bis-Bidentate Ligand: Synthesis and Characterisation of Some Di- and Mononuclear Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II) Complexes of 3,5-Di(2-pyridyl)-4-(1H-pyrrol-1-yl)-4H-1,2,4-triazole. / M.H. Klingele, P.D.W. Boyd, B. Moubaraki, K.S. Murray, S. Brooker. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2006. – V. 2006. – P. 573–589.
94. Kitchen, J.A. High and Low Spin Mononuclear and Dinuclear Iron(II) Complexes of 4-Amino and 4-Pyrrolyl-3,5-di(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazoles. / J.A. Kitchen, A. Noble, C.D. Brandt, B. Moubaraki, K.S. Murray, S. Brooker. // *Inorg. Chem.* – 2008. - V. 47. – P. 9450–9458.
95. Van Koningsbruggen, P.J. Isotropic and Anisotropic Magnetic Exchange Interactions through μ -N1,N2 1,2,4-Triazole and μ -Sulfato Bridges: X-ray Crystal Structure, Magnetic Properties, and Single-Crystal EPR Study of $(\mu$ -4-Amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole-N',N1,N2,N'') $(\mu$ -sulfato-O,O')[(sulfato-O)aquacopper(II)]trihydrate. / P.J. Van Koningsbruggen, D. Gatteschi, R.A.G. De Graaff, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, C. Zanchini. // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34. – P. 5175–5182.

96. Olguín, J. Di- and tetranuclear Copper(II), Nickel(II), and Cobalt(II) complexes of four bis-tetradentate triazole-based ligands: synthesis, structure, and magnetic properties. / J. Olguín, M. Kalisz, R. Clérac and S. Brooker. // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – P. 5058– 5069.
97. Reimann, C.W. The structure of the trinuclear cation bis-[μ -(tri-1,2,4-triazolo-N1,N2)-triaquonickel]nickel. / C.W. Reimann, M. Zocchi. // *Chem. Commun.* – 1968. – P. 272.
98. Shakirova, O.G. Synthesis and crystal structure of Cu(II) complex with 4-(pyridyl-2)-1,2,4-triazole. / O.G. Shakirova, A.V. Virovets, D.Y. Naumov, Y.G. Shvedenkov, V.N. Elokhina, L.G. Lavrenova. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2002. – V. 5. – P. 690–693.
99. Liu, J.C. Linear trinuclear and one-dimensional copper(II) complexes containing co-bridging end-on azido and triazole ligands. Crystal structures and magnetic properties of $[\text{Cu}_3(\text{atrz})_2(\text{N}_3)_6]$ and $[\text{Cu}(\text{atrz})_2(\text{N}_3)]\text{NO}_3$ (atrz = 4-amino-1,2,4-triazole). / J.C. Liu, D.G. Fu, J.Z. Zhuang, C.Y. Duan, X.Z. You. // *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* – 1999. – P. 2337–2342.
100. Liu, J.C. Different Oxidation States of Copper(I, I/II, II) Thiocyanate Complexes Containing 1,2,4-Triazole as a Bridging Ligand: Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties of 2-D Polymer $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{admtrz})\text{SCN}$, Linear Trinuclear $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}(\text{admtrz})_6(\text{SCN})_2](\text{ClO}_4)_2$, and Triangular Trinuclear $[\text{Cu}^{\text{II}}_3(\text{admtrz})_4(\text{SCN})_3(\mu_3\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (admtrz = 4-Amino-3,5-dimethyl-1,2,4-triazole). / J.C. Liu, G.C. Guo, J.S. Huang, X.Z. You. // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42. – P. 235–243.
101. Van Koningsbruggen, P.J. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a linear trinuclear copper(II) compound with chloride and 4-amino-3,5-bis(hydroxymethyl)-1,2,4-triazole as bridging ligands P.J. Van Koningsbruggen, J.W. Vanhal, R.A.G. De Graaff, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Chem. Soc. -Dalton Trans.* – 1993. – P. 2163- 2167.
102. Willet, R.D., *Magneto-Structural Correlations in Exchange-Coupled Systems.* Nato Science Series C. / R.D. Willet, D. Gatteschi, O. Kahn. - Springer, 1984. - 632 p.
103. Rietmeijer, F.J. Linear trinuclear transition-metal compounds containing 3,5-diethyl-1,2,4-triazole and fluoride as bridging ligands. X-ray structure of bis[(μ -fluoro)bis(μ -3,5-diethyl-1,2,4-triazole-N1,N2)bis(thiocyanato-N)(3,5-diethyl-1,2,4-triazole-N1)cobalt(II)-F,N1,N1']cobalt(II) dehydrate. / F.J. Rietmeijer, G.A. Van Albada, R.A.G. De Graaff, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* – 1985 – V. 24. - P. 3597- 3601.
104. Van Albada, G.A. Synthesis, spectroscopic characterization, and magnetic properties of unusual 3,5-dialkyl-1,2,4-triazole compounds containing N-bridging isothiocyanato ligands. X-ray structure of trinuclear bis[(μ -thiocyanato-N)bis(μ -

- 3,5-diethyl-1,2,4-triazole-N1,N2)bis(thiocyanato-N)(3,5-diethyl-1,2,4-triazole-N1)nickel(II)-N,N1,N1']nickel(II) dehydrate. / G.A. Van Albada, R.A.G. De Graaff, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* – 1984. – V. 23. – P. 1404–1408.
105. Zhao, Q.H. Synthesis, crystal structures and magnetic properties of $[\text{Co}_3(\text{NCS})_6(\text{admtrz})_6] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ni}_3(\text{NCS})_6(\text{admtrz})_6] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (admtrz - 4-amino-3,5-dimethyl-1,2,4-triazole). / Q.H. Zhao, H.F. Li, Z.D. Chen, R.B. Fang. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2002. – V. 336. – P. 142–146.
106. Bichay, M. Selective nitrosation of guanazine: preparation of azidoaminotriazole and nitrosoguanazine anion - Cu(II) complexes. / M. Bichay, J.W. Fronabarger, R. Gilardi, R.J. Butcher, W.B. Sanborn, M.E. Sitzmann, M.D. Williams. // *Tetrahedron Lett.* – 2006. – V. 47. – P. 6663–6666.
107. Ferrer, S. Trinuclear N,N-Bridged Copper(II) Complexes Involving a Cu_3OH Core: $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})\text{L}_3\text{A}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{A} \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ {L = 3-Acetylamino-1,2,4-triazolate; A = CF_3SO_3 , NO_3 , ClO_4 ; x = 0, 2} Synthesis, X-ray Structures, Spectroscopy, and Magnetic Properties. / S. Ferrer, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, E. Muller, M.B. Cingi, M. Lanfranchi, A.M.M. Lanfredi, J. Ribas. // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39. – P. 1859–1867.
108. Ferrer, S. Cyclic Trinuclear and Chain of Cyclic Trinuclear Copper(II) Complexes Containing a Pyramidal $\text{Cu}_3\text{O}(\text{H})$ Core. Crystal Structures and Magnetic Properties of $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{aaat})_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [aaat = 3-Acetylamino-5-amino-1,2,4-triazolate] and $\{[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{aat})_3(\mu_3\text{-SO}_4)] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ [aat = 3-Acetylamino-1,2,4-triazolate]: New Cases of Spin-Frustrated Systems / S. Ferrer, F. Lloret, I. Bertomeu, G. Alzuet, J. Borrás, S. Garcia-Granda, M. Liu-Gonzalez, J.G. Haasnoot. // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 41. – P. 5821–5830.
109. Zhou, J.H. Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Unusual Nonlinear Polynuclear Copper(II) Complexes Containing Derivatives of 1,2,4-Triazole and Pivalate Ligands. / J.H. Zhou, R.M. Cheng, Y. Song, Y.Z. Li, Z. Yu, X.T. Chen, Z.L. Xue, X.Z. You. // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 44. – P. 8011–8022.
110. Naik, A.D. Engineering Three-Dimensional Chains of Porous Nanoballs from a 1,2,4-Triazole-carboxylate Supramolecular Synthone. / A. D. Naik, M. M. Dîrtu, A. Léonard, B. Tinant, J. Marchand-Brynaert, B.-L. Su and Y. Garcia. // *Cryst. Growth Des.* – 2010. – V. 10. – P. 1798–1807.
111. Dîrtu, M. M. Superlattice Scaffold of 1,2,4-Triazole Derivative of Glycine Steering Linear Chain to a Chiral Helicate. / M. M. Dîrtu, C. Neuhausen, A. D. Naik, A. Léonard, F. Robert, J. Marchand-Brynaert, B.-L. Su and Y. Garcia. // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – V. 11. – P. 1375–1384.
112. Prins, R. A novel type of tetranuclear copper(II) cluster, containing deprotonated 3-(pyridin-2-yl)-5-(pyrazin-2-yl)-1,2,4-triazole (Hppt) as a diatomic bridging ligand. Preparation, magnetism, and X-ray crystal structure of $[\text{Cu}(\mu\text{-}$

- ppt)(H₂O)]₄(NO₃)₄(H₂O)₁₂. / R. Prins, R.A.G. De Graaff, J.G. Haasnoot, C. Vader, J. Reedijk, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* (1986) 1430–1431.
113. Hernández-Gil, J. A Unique Discrete Tetranuclear Cu'– Cu(N-N)2Cu– Cu' Copper(II) Complex, Built from a μ^3 - 1,2,4-Triazolato- μ -carboxylato Ligand, as an Effective DNA Cleavage Agent. / J. Hernández-Gil, S. Ferrer, A. Castiñeiras, F. Lloret. // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. - P. 9809–9819.
 114. Lider, E.V. Unusual coordination of a chloride ion to six copper ions: Synthesis and crystal structure of copper(II) complexes with 4-(4-hydroxyphenyl)-1,2,4-triazole. / E.V. Lider, E.V. Peresyphkina, A.I. Smolentsev, V.N. Elokhina, T.I. Yaroshenko, A.V. Virovets, V.N. Ikorskii, L.G. Lavrenova. // *Polyhedron.* - 2007 – V. 26. - P. 1612–1618.
 115. Hernández-Gil, J. Novel Hexanuclear Copper(II) Complex Built from a Simple Tetrachelating Triazole Ligand: Synthesis, Structure, and Magnetism. / J. Hernández-Gil, N. Ovejak, S. Ferrer, F. Lloret, A. Castiñeiras. // *Inorg. Chem.* – 2013. - V. 52. – P. 2289– 2291.
 116. White, N. G. Copper-induced N–N bond cleavage results in an octanuclear expanded-core grid-like complex. / N. G. White, J. A. Kitchen, J. A. Jouleb, S. Brooker. // *Chem. Commun.* – 2012. –V. 48. – P. 6229–6231.
 117. Каткова, М.А Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов / М.А. Каткова, А.Г. Витухновский, М.Н. Бочкарев // *Успехи химии.* – 2005. – Т. 74, № 12. – С. 1193 - 1216.
 118. Кузьмина, Н.П. Фото- и электролюминесценция координационных соединений РЗЭ(III) / Н.П. Кузьмина, С.В. Елисеева // *Журн. неорган. химии.* – 2006. – Т. 51, № 1. – С. 80 - 96.
 119. Brooks J. S. Organic crystals: properties, devices, functionalization and bridges to bio-molecules. / J. S. Brooks. // *Chem. Soc. Rev.* - 2010. – V. 39. – P. 2667–2694.
 120. Ding L. Chemically assembled monolayers of fluorophores as chemical sensing materials. / L. Ding and Y. Fang. // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V. 39. - P. 4258–4273.
 121. Evans, R. C. Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: Evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes. / R. C. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom. // *Coord. Chem. Rev.* – 2006. – V. 250. – P. 2093-2126.
 122. Tanaka, H. Novel metal–chelate emitting materials based on polycyclic aromatic ligands for electroluminescent devices. / H. Tanaka, S. Tokito, Y. Taga, and A. Okada. // *J. Mater.Chem.* – 1998. – V. 8. – P. 1999-2003.
 123. Kalinowskia, J. Light-emitting devices based on organometallic platinum complexes as emitters. / J. Kalinowskia, V. Fattori, M. Cocchi, J.A. Gareth Williams. // *Coord. Chem. Rev.* – 2011. – V. 255. - P. 2401-2425.

124. Callan, J. F. Luminescent sensors and switches in the early 21st century. / J. F. Callan, A. P. de Silva, D. C. Magri. // *Tetrahedron*. – 2005. – V. 61. – P. 8551–8588.
125. Wang, S. Luminescence and electroluminescence of Al(III), B(III), Be(II) and Zn(II) complexes with nitrogen donors. / S. Wang. // *Coord. Chem. Rev.* – 2001. – V. 215. – P.79–98.
126. Kim, H. N. / Fluorescent and colorimetric sensors for detection of lead, cadmium, and mercury ions. / H. N. Kim, W. X. Ren, J. S. Kim, Juyoung Yoon. // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41. – P. 3210-3244.
127. Lo, K. K.-W. Applications of luminescent inorganic and organometallic transition metal complexes as biomolecular and cellular probes. / K. K.-W. Lo, A. W.-T. Choi and W. H.-T. Law. // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – P. 6021–6047.
128. Hu, T. Solid-state light-emitting electrochemical cells based on ionic iridium(III) complexes. / T. Hu, L. He, L. Duan and Y. Qiu // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – P. 4206–4215.
129. De Bettencourt-Dias, A. Lanthanide-based emitting materials in light-emitting diodes / A. de Bettencourt-Dias. // *Dalton Trans.* – 2007. – P. 2229–2241.
130. Ouellette, W. Hydrothermal and Structural Chemistry of the Zinc(II)- and Cadmium(II)-1,2,4-Triazolate Systems. / Ouellette W., Hudson B. S., Zubieta J. // *Inorg. Chem.* 2007 – V. 46. – P. 4887-4904.
131. Ding, D.G. Syntheses, crystal structures and fluorescent properties of Cd(II), Hg(II) and Ag(I) coordination polymers constructed from 1H-1,2,4-triazole-1-acetic acid. D.G. Ding, L. X. Xie, Y. T. Fan, H. W. Hou and Y. Xu. / *J. Solid State Chem.* – 2009. - V. 182. – P. 1443-1449.
132. Liu, K. The coordination chemistry of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) complexes with 1,2,4-triazole derivatives. / K. Liu, W. Shi, P. Cheng. // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40. – P. 8475–8490.
133. Красовицкий, Б. М. Органические люминофоры. / Б. М. Красовицкий, Б. М. Болотин - М.: Химия, 1984. - 336 с.
134. Jia, T.-J. A turn-on chemosensor based on naphthol–triazole for Al(III) and its application in bioimaging. / Jia T.-J., Cao W., Zheng X.-J., Jin L.-P. // *Tetrahedron Let.* - 2014. – V. 54. – P. 3471- 3474.
135. Zhang, J. A selective fluorescent chemosensor with 1, 2, 4-triazole as subunit for Cu(II) and its application in imaging Cu (II) in living cells. / Jun Zhang, C. Yu, S. Qian, G. Lu, J. Chen. // *Dyes and Pigments.* – 2012. – V. 92. – P. 1370-1375.
136. Li, W. A Novel Chiral Cd(II) Coordination Polymer Based on Achiral Unsymmetrical 3-Amino-1,2,4-triazole with an Unprecedented μ_4 -Bridging Mode. W. Li, H. P. Jia, Z. F. Ju and J. Zhang, *Cryst. Growth Des.* – 2006. – V. 6. - P. 2136–2140
137. Chen, Z. L. Four Zn(II)/Cd(II)-3-amino-1,2,4-triazolate frameworks constructed by in situ metal/ligand reactions: Structures and fluorescent properties. / Z. L.

- Chen, X. L. Li and F. P. Liang. // *J. Solid State Chem.* – 2008. - V. 181. – P. 2078-2086.
138. Zhang, R. B. Anion-Induced Coordination Versatility of 1H-1,2,4-Triazole-3-thiol (HtrzSH) Affording a New Hybrid System of Cadmium(II) Polymers: Synthesis, Structure and Luminescent Properties. / R. B. Zhang, Z. J. Li, J. K. Cheng, Y. Y. Qin, J. Zhang and Y. G. Yao, *Cryst. Growth Des.* – 2008. – V. 8. - P. 2562–2573.
139. Liu, B. The syntheses, structures and fluorescent properties of two 3-D hydrogen-bonded frameworks constructed from monomeric Zn(II) and Cd(II) assemblies containing bitriazole. B. Liu, X. C. Zhang and Y. F. Wang. / *Inorg. Chem. Commun.* – 2007. – V. 10. – P. 199-203.
140. Lin, Y. Y. Pillaring Zn-Triazolate Layers with Flexible Aliphatic Dicarboxylates into Three-Dimensional Metal–Organic Frameworks. / Y. Y. Lin, Y. B. Zhang, J. P. Zhang and X. M. Chen. // *Cryst. Growth Des.* – 2008. – V. 8. - P. 3673–3679
141. Huang, Y. Q. A novel 3D porous metal–organic framework based on trinuclear cadmium clusters as a promising luminescent material exhibiting tunable emissions between UV and visible wavelengths. / Y. Q. Huang, B. Ding, H. B. Song, B. Zhao, P. Ren, P. Cheng, H. G. Wang, D. Z. Liao and S. P. Yan. // *Chem. Commun.* – 2006 – P. 4906-4908.
142. Chi, Y. Transition-metal phosphors with cyclometalating ligands: fundamentals and applications. / Yun Chi, Pi-Tai Chou. // *Chem. Soc. Rev.* – 2010 – V. 39. – P. 638–655.
143. Park, H. J. Rational Design, Synthesis, and Characterization of Deep Blue Phosphorescent Ir(III) Complexes Containing (4'-Substituted-2'-pyridyl)-1,2,4-triazole Ancillary Ligands. / H. J. Park, J. N. Kim, H.-J. Yoo, K.-R. Wee, S. O. Kang, D. W. Cho, U. C. Yoon. // *J. Org. Chem.* – 2013. – V. 78. – P. 8054-8064.
144. Ladouceur, S. Enhanced Luminescent Iridium(III) Complexes Bearing Aryltriazole Cyclometallated Ligands. / S. Ladouceur, D. Fortin, E. Zysman-Colman. // *Inorg. Chem.* – 2011 – V. 50. - P. 11514–11526.
145. Weldon, F. Energy transfer pathways in dinuclear heteroleptic polypyridyl complexes: through-space vs through-bond interaction mechanisms. / F. Weldon, L. Hammarström, E. Mukhtar, R. Hage, E. Gunneweg, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, W.R. Browne, A. L. Guckian, J. G. Vos. // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43. - P. 4471–4481.
146. Barigelletti, F. Mononuclear and dinuclear osmium(II) compounds containing 2,2'-bipyridine and 3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole: synthesis, electrochemistry, absorption spectra, and luminescence properties. / F. Barigelletti, L. De Cola, V. Balzani, R. Hage, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, J. G. Vos. // *Inorg. Chem.* – 1991 – V. 30. - P. 641–645.
147. Giuffrida, G. Mono- and dinuclear complexes of ruthenium(II) and osmium(II) with a 3,5-bis(2-pyridyl)-1,2,4-triazole cyclohexyl-bridged spacer. Absorption

- spectra, luminescence properties, and electrochemical behavior. / G. Giuffrida, G. Calogero, G. Guglielmo, V. Ricevuto, M. Ciano, S. Campagna. // *Inorg. Chem.* – 1993. – V. 32. – 1179–1183.
148. Srivastava, R. The effect of substituted 1,2,4-triazole moiety on the emission, phosphorescent properties of the blue emitting heteroleptic iridium(III) complexes and the OLED performance: a theoretical study. R. Srivastava, L. R. Joshi. / *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – P. 17284-17294.
 149. Visbal, R. N-heterocyclic carbene metal complexes: photoluminescence and applications. / R. Visbal and M. C. Gimeno. // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – 43. – P. 3551-3574.
 150. Fan, C. Yellow/orange emissive heavy-metal complexes as phosphors in monochromatic and white organic light-emitting devices. / C. Fan, C. Yang. // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43. – P. 6439-6469.
 151. Li, E. Y. Neutral Ru(II)-Based Emitting Materials: A Prototypical Study on Factors Governing Radiationless Transition in Phosphorescent Metal Complexes. / E. Y. Li, Y.-M. Cheng, C.-C. Hsu, P.-T. Chou, G.-H. Lee, I.-H. Lin, Y. Chi and C.-S. Liu. // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 45. – P. 8041-8051.
 152. Hwang, K.-C. Luminescent Osmium(II) Complexes with Functionalized 2-Phenylpyridine Chelating Ligands: Preparation, Structural Analyses, and Photo-physical Properties. / K.-C. Hwang, J.-L. Chen, Y. Chi, C.-W. Lin, Y.-M. Cheng, G.-H. Lee, P.-T. Chou, S.-Y. Lin and C.-F. Shu. // *Inorg. Chem.* – 2008 – V. 47. – P. 3307-3317.
 153. Yu, J.-K. A Remarkable Ligand Orientational Effect in Osmium-Atom-Induced Blue Phosphorescence. / J.-K. Yu, Y.-H. Hu, Y.-M. Cheng, P.-T. Chou, S.-M. Peng, G.-H. Lee, A. J. Carty, Y.-L. Tung, S.-W. Lee, Y. Chi and C.-S. Liu. // *Chem.-Eur. J.* – 2004. – V. 10. – P. 6255-6264.
 154. Tung, Y.-L. Highly Efficient Red Phosphorescent Osmium(II) Complexes for OLED Applications. / Y.-L. Tung, P.-C. Wu, C.-S. Liu, Y. Chi, J.-K. Yu, Y.-H. Hu, P.-T. Chou, S.-M. Peng, G.-H. Lee, Y. Tao, A. J. Carty, C.-F. Shu and F.-I. Wu. // *Organometallics.* – 2004. – V. 23. – P. 3745–3748.
 155. Tung, Y.-L. Organic light-emitting diodes based on charge-neutral Os(II) emitters: generation of saturated red emission with very high external quantum efficiency. / Y.-L. Tung, S.-W. Lee, Y. Chi, Y.-T. Tao, C.-H. Chien, Y.-M. Cheng, P.-T. Chou, S.-M. Peng and C.-S. Liu. // *J. Mater. Chem.* – 2005. – V. 15. – P. 460-464.
 156. Lee, T.-C. Rational Design of Charge-Neutral, Near-Infrared-Emitting Osmium(II) Complexes and OLED Fabrication. / T.-C. Lee, J.-Y. Hung, Y. Chi, Y.-M. Cheng, G.-H. Lee, P.-T. Chou, C.-C. Chen, C.-H. Chang and C.-C. Wu. // *Adv. Funct. Mater.* – 2009. – V. 19. – P. 2639-2647.
 157. Cheng, Y.-M. Rational Design of Chelating Phosphine Functionalized Os(II) Emitters and Fabrication of Orange Polymer Light-Emitting Diodes Using Solu-

- tion Process. / Y.-M. Cheng, G.-H. Lee, P.-T. Chou, L.-S. Chen, Y. Chi, C.-H. Yang, Y.-H. Song, S.-Y. Chang, P.-I. Shih and C.-F. Shu. // *Adv. Funct. Mater.* – 2008. – V. 18. – P. 183-194.
158. Zhang, Y. High-efficiency and solution processible multilayer white polymer light-emitting diodes using neutral conjugated surfactant as an electron injection layer. / Y. Zhang, F. Huang, A. K.-Y. Jen and Y. Chi. // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 92. – P. 063303.
159. Huang, F. Highly Efficient Polymer White-Light-Emitting Diodes Based on Lithium Salts Doped Electron Transporting Layer. / F. Huang, P.-I. Shih, C.-F. Shu, Y. Chi and A. K.-Y. Jen. // *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21. P. 361-365.
160. Avilov, I. Influence of Substituents on the Energy and Nature of the Lowest Excited States of Heteroleptic Phosphorescent Ir(III) Complexes: A Joint Theoretical and Experimental Study. / I. Avilov, P. Minoofar, J. Cornil and L. De Cola. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 8247–8258.
161. Lamansky, S. Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometalated Iridium Complexes. / S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Bortz, B. Mui, R. Bau and M. E. Thompson. // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40. – P. 1704-1711.
162. Hwang, F.-M. Iridium(III) Complexes with Orthometalated Quinoxaline Ligands: Subtle Tuning of Emission to the Saturated Red Color. / F.-M. Hwang, H.-Y. Chen, P.-S. Chen, C.-S. Liu, Y. Chi, C.-F. Shu, F.-I. Wu, P.-T. Chou, S.-M. Peng, and G.-H. Lee. // *Inorg. Chem.* – 2005 – V. 44. – P. 1344-1353.
163. Song, Y.-H. Bright and Efficient, Non-Doped, Phosphorescent Organic Red-Light-Emitting Diodes. / Y.-H. Song, S.-J. Yeh, C.-T. Chen, Y. Chi, C.-S. Liu, J.-K. Yu, Y.-H. Hu, P.-T. Chou, S.-M. Peng and G.-H. Lee. // *Adv. Funct. Mater.* – 2004. – V. 14, 1221-1226.
164. Lo, S.-C. Blue Phosphorescence from Iridium(III) Complexes at Room Temperature. / S.-C. Lo, C. P. Shipley, R. N. Bera, R. E. Harding, A. R. Cowley, P. L. Burn and I. D. W. Samuel. // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18. – P. 5119–5129.
165. Yeh, Y.-S. A New Family of Homoleptic Ir(III) Complexes: Tris-Pyridyl Azolate Derivatives with Dual Phosphorescence. / Y.-S. Yeh, Y.-M. Cheng, P.-T. Chou, G.-H. Lee, C.-H. Yang, Y. Chi, C.-F. Shu and C.-H. Wang. // *Chem Phys Chem* – 2006. – V. 7. – P. 2294-2297.
166. Chang, C.-F. Highly Efficient Blue-Emitting Iridium(III) Carbene Complexes and Phosphorescent OLEDs. / C.-F. Chang, Y.-M. Cheng, Y. Chi, Y.-C. Chiu, C.-C. Lin, G.-H. Lee, P.-T. Chou, C.-C. Chen, C.-H. Chang and C.-C. Wu. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 4542-4545.
167. Song, Y.-H. Phosphorescent Iridium(III) Complexes with Nonconjugated Cyclometalated Ligands. / Y.-H. Song, Y.-C. Chiu, Y. Chi, Y.-M. Cheng, C.-H. Lai,

- P.-T. Chou, K.-T. Wong, M.-H. Tsai and C.-C. Wu. // *Chem.-Eur. J.* – 2008. – V. 14. – P. 5423-5434.
168. Coppo, P. Tuning iridium(III) phenylpyridine complexes in the “almost blue” region. / P. Coppo, E. A. Plummer and L. De Cola. // *Chem. Commun.* – 2004. – P. 1774-1775.
169. Yeh, S.-J. New Dopant and Host Materials for Blue-Light-Emitting Phosphorescent Organic Electroluminescent Devices. / S.-J. Yeh, W.-C. Wu, C.-T. Chen, Y.-H. Song, Y. Chi, M.-H. Ho, S.-F. Hsu and C.-H. Chen. // *Adv. Mater.* – 2005. – V. 17. – P. 285-289.
170. Yang, C.-H. Heteroleptic Cyclometalated Iridium(III) Complexes Displaying Blue Phosphorescence in Solution and Solid State at Room Temperature. / C.-H. Yang, S.-W. Li, Y. Chi, Y.-M. Cheng, Y.-S. Yeh, P.-T. Chou, G.-H. Lee, C.-H. Wang and C.-F. Shu. // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – P. 7770-7780.
171. Wang, H.-Y. Synthesis and Characterization of New Coordination Polymers with Tunable Luminescent Properties Generated from Bent 1,2,4-Triazole-Bridged N,N'-Dioxides and Ln(III) Salts. / H.-Y. Wang, J.-Y. Cheng, J.-P. Ma, Y.-Bin Dong, and R.-Q. Huang. // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – P. 2416–2426.
172. Liu, J. Molecular assembly, physical characterization and photophysical properties of ternary lanthanide hybrids containing functional 1,2,4-triazole and 1,10-phenanthroline. / J. Liu, B. Yan. // *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* – 2009. – V. 206. – P. 32–39.
173. Savard, D. Two-Dimensional Networks of Lanthanide Cubane-Shaped Dumbbells. / D. Savard, P.-H. Lin, T. J. Burchell, I. Korobkov, W. Wernsdorfer, R. Clérac and M. Murugesu. // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – P. 11748–11754.
174. Giraud, M. Efficient Sensitization of Lanthanide Luminescence by Tetrazole-Based Polydentate Ligands. M. Giraud, E. S. Andreiadis, A. S. Fisyuk, R. Demadrille, J. Pecaut, D. Imbert, and M. Mazzanti. // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – P. 3952-3954.
175. Shavaleev, N. M. Tridentate Benzimidazole-Pyridine-Tetrazolates as Sensitizers of Europium Luminescence. / N. M. Shavaleev, S. V. Eliseeva, R. Scopelliti, and J.-C. G. Bünzli. // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53. – P. 5171–5178.
176. Andreiadis, E.S. Self-assembly of highly luminescent lanthanide complexes promoted by new pyridine-tetrazolate. / E.S. Andreiadis, D. Imbert, J. Pecaut, R. Demadrille, M. Mazzanti. // *Dalton Transactions.* – 2012. –V. 41. - P. 1268-1277.
177. Mato-Iglesias, M. Solution Structure and Dynamics, Stability, and NIR Emission Properties of Lanthanide Complexes with a Carboxylated Bispyrazolylpyridyl Ligand. / M. Mato-Iglesias, T. Rodríguez-Blas, C. Platas-Iglesias, M. Starck, P. Kadjane, R. Ziessel and L. Charbonnière. // *Inorg. Chem.* – 2009. –V. 48. - P. 1507–1518.

178. Sykes, D. d→f Energy Transfer in Ir(III)/Eu(III) Dyads: Use of a Naphthyl Spacer as a Spatial and Energetic “Stepping Stone”. / D. Sykes, S. C. Parker, I. V. Sazanovich, A. Stephenson, J. A. Weinstein and M. D. Ward. // *Inorg. Chem.* - 2013. - V. 52. - P. 10500–10511.
179. Hughes, G. Electron-transporting materials for organic electroluminescent and electrophosphorescent devices. / G. Hughes and M. R. Bryce. // *J. Mater. Chem.* - 2005. - V. 15. - P. 94–107.
180. Katkova, M. A. New trends in design of electroluminescent rare earth metallo-complexes for OLEDs. / M. A. Katkova and M. N. Bochkarev. // *Dalton Trans.* - 2010. - V. 39. - P. 6599–6612.
181. Kido, J. Bright blue electroluminescence from poly(N-vinylcarbazole). / J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama and K. Nagai. // *Appl. Phys. Lett.* - 1993. - V. 63. - P. 2627-2629.
182. Wang, J. First Oxadiazole-Functionalized Terbium(III) β-Diketonate for Organic Electroluminescence. J. Wang, R. Wang, J. Yang, Z. Zheng, M. D. Carducci, T. Cayou, N. Peyghambarian and G. E. Jabbour. // *J. Am. Chem. Soc.* - 2001. - V. 123. - P. 6179–6180.
183. Liang, F. Oxadiazole-Functionalized Europium(III) β-Diketonate Complex for Efficient Red Electroluminescence. / F. Liang, Q. Zhou, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing and F. Wang. // *Chem. Mater.* - 2003. - V. 15. - P. 1935–1937.
184. Liu, Y. A novel terbium complex using oxadiazole derivative as a neutral ligand: Synthesis and properties. / Y. Liu, K. Q. Xing, J. Y. Deng, M. X. Zhu, X. Y. Wang, W.G. Zhu. // *Chinese Chemical Letters.* - 2007. - 18. - P. 573–576.
185. Гордон, А. Спутник химика: физико–химические свойства, методики, библиография / А. Гордон, Р. Форд – Москва: Мир, 1976. – 540 с.
186. Вульфсон, Н.С. Препаративная органическая химия / Н.С. Вульфсон. – М.: ГНТИ химической литературы. – 1959. - 889 с.
187. Губен, И.Н. Методы органической химии. Том 3. Выпуск 2. / И.Н. Губен. - М.: Главная редакция химической литературы. – 1935. – 532 с
188. Органикум: в 2-х т. / Х. Беккер, Р. Беккерт, В. Бергер [и др.]; пер с нем. С.В. Грюнер, П.Б. Терентьева – М.: Мир, 2008. – Т. 2. – 488 с.
189. Методы получения химических реактивов и препаратов. - ИРЕА, 1970, вып. 22. - С. 52.
190. Jensen, B.S. The synthesis of 1-phenyl-3-methyl-4-acyl-pyrazolones-5 / B.S. Jensen // *Acta Chem. Scand.* - 1959. - V. 13. - P. 1668-1670.
191. Климова, В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В.А. Климова. – М.: Химия, 1975. – С. 75.
192. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 216 с.

193. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил. – М.: Мир, 1977. – 592 с.
194. Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит. – М.: Мир, 1982. – 327 с.
195. Браун, Д. Спектроскопия органических веществ / Д. Браун, А. Флорид, М. Сейнзбери. – М.: Мир, 1992. – 300 с.
196. Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 411 с.
197. CrystalStructure 4.0: Crystal Structure Analysis Package, Rigaku Corporation (2000-2011). Tokyo 196-8666, Japan.
198. SMART (Control) and SAINT (Integration) Software, Version 5.0, Bruker AXS Inc., Madison(WI), 1997.
199. Sheldrick, G.M. SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures / G.M. Sheldrick. - University of Göttingen, Göttingen (Germany), 1997.
200. Sheldrick, G.M. A short history of SHELX / G.M. Sheldrick // Acta Crystallogr. – 2008. – Vol. A64. – P. 112-122.
201. Ракитин, Ю.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений / Ю.В. Ракитин, Г.М. Ларин, В.В. Минин. - М.: Наука, 1993. – 399 с.
202. Ракитин, Ю. В. Современная магнетохимия / Ю. В. Ракитин, В. Т. Калининков. Санкт-Петербург: Наука, 1994. - 276 с.
203. Воџа, R. A Handbook of Magnetochemical Formulae. / R. Воџа. - Elsevier, Amsterdam, 2012. - 991 p.
204. Ishidaa, H. Recent advances in instrumentation for absolute emission quantum yield measurements. / H. Ishidaa, S. Tobitab, Y. Hasegawa, R. Katohd, K. Nozaki. // Coord. Chem. Rev. – 2010. –V. 254. - P. 2449–2458
205. De Mello, J. C. An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency. / J. C. de Mello, H. F. Wittmann and R. H. Friend. // Adv. Materials. – 1997. – V. 9. – P. 230-232.
206. Binnemans K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. / K. Binnemans. // Chem. Rev. – 2009. - V. 109. – P. 4283–4374.
207. Stassen, A. F. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of a Tris[3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole]iron(II) Spin-Crossover Complex. / A. F. Stassen, M. de Vos, P. J. van Koningsbruggen, F. Renz, J. Ensling, H. Kooijman, A. L. Spek, J. G. Haasnoot, P. Gutlich, and J. Reedijk. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2000. - P. 2231-2237.
208. Gozzi, P. G. Photophysical properties of Schiff-base metal complexes. / P. G. Gozzi, L. S. Dolci, A. Garelli, M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni. // New. J. Chem. – 2003. – V. 27. – P. 692-697.
209. Sano, T. Design of conjugated molecular materials for optoelectronics. / T. Sano, Y. Nishio, Y. Hamada, H. Takahash, T. Usuki, K. Shibata. // J. Mater. Chem. – 2000. – V. 10. - P. 157-161.

210. Гусев, А. Н. Синтез, строение и фотолюминесценция 2-пиридил-5-фенил-5,6-дигидро[1,2,4]триазоло[1,5-с]хиназолинов. / А. Н. Гусев, В. Ф. Шульгин, З. М. Топилова, С. Б. Мешкова. // Изв. Академии наук. Серия химическая. – 2012. - №1. - С. 93-96.
211. Tanaka, M. Simple and High Yield Synthesis of Aldimines via Palladium Complex-Catalyzed Reduction of Imidoyl Chlorides. / M. Tanaka and T. Kobayashi. // *Synthesis*. – 1985. - P. 967-968.
212. Olah, G. A. Carcinogen chemistry. 2. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of the ambident carbocationic nature of iminium ions and its relevance to the aminoalkylating ability of related chemical carcinogens. G. A. Olah and D. J. Donovan. // *J. Org. Chem.* – 1978. - V. 43. – P. 860–865.
213. Gusev, A. N. Structural and photophysical studies on ternary Sm(III), Nd(III), Yb(III), Er(III) complexes containing pyridyltriazole ligands. / A. N. Gusev, V. F. Shul'gin, S. B. Meshkova, M. Hasegawa, G. G. Alexandrov, I. L. Eremenko, W. Linert. // *Polyhedron*. – 2012. – V. 47. – P. 37–45.
214. Gusev, A. N. A novel triazole-based fluorescent chemosensor for Zinc ions. / A. N. Gusev, V. F. Shul'gin, S. B. Meshkova, S. S. Smola, W. Linert. // *J. of Luminescence*. – 2014. – V. 155. – P. 311–316.
215. Xu, Z. Fluorescent chemosensors for Zn²⁺ / Z. Xu, J. Yoon, D. R. Spring. // *Chem. Soc. Rev.* – 2000. – V. 39. – P. 1996-2006.
216. Saha, U. C. A Highly Selective Fluorescent Chemosensor for Zinc Ion and Imaging Application in Living Cells. / U. C. Saha, B. Chattopadhyay, K. Dhara, S. K. Mandal, S. Sarkar, A. R. Khuda-Bukhsh, M. Mukherjee, M. Helliwell, P. Chattopadhyay. // *Inorg. Chem.*- 2011. – V. 50. – P. 1213-1219.
217. Kawanishi, Y. Design and Synthesis of Intramolecular Resonance-Energy Transfer Probes for Use in Ratiometric Measurements in Aqueous Solution. / Y. Kawanishi, K. Kikuchi, H. Takakusa, S. Mizukami, Y. Urano, T. Higuchi, T. Nagano. // *Angew. Chem. Int. Ed.* // 2000. – V. 39. – P. 3438-3440.
218. Ajayaghosh, A. A. Ratiometric Fluorescence Probe for Selective Visual Sensing of Zn²⁺. / A. Ajayaghosh, P. Carol, S. Sreejith. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127.- P. 14962-14963.
219. Gong, H. Methylazacalix[4]pyridine: En Route to Zn²⁺-Specific Fluorescence Sensors. / H. Gong, Q. Zheng, X. Zhang, D. Wang, M. Wang. // *Org. Lett.* – 2006. – V. 8. – P. 4895–4902.
220. Dong, Zh. Sequential recognition of zinc ion and hydrogen sulfide by a new quinoline derivative with logic gate behavior. / Zh. Dong, X. Le, P. Zhou, C. Dong, J. Ma. // *RSC Adv.* – 2014. – V.- 4. – P. 18270-18277.
221. Sarkar, D. Coumarin based dual switching fluorescent 'turn-on' chemosensor for selective detection of Zn²⁺ and HSO₄⁻: an experimental and theoretical study. /

- D. Sarkar, A. K. Pramanik, T. K. Mondal. // RSC Adv. – 2014. – V.- 4. – P. 25341-25347.
222. Chimirri, A. Synthesis and Structural Features of New Cyclofunctionalized Benzimidazoles. / A. Chimirri, A. M. Monforte, P. Monforte, F. Nicolo et al. // Heterocycles. – 2000. - V. 53. - P. 613-620.
223. Saluja, P. Imine-linked chemosensors for the detection of Zn²⁺ in biological samples. / P. Saluja, V. K. Bhardwaj, T. Pandiyan, S. Kaur, N. Kaur, N. Singh. // RSC Adv. – 2014. – V.- 4. – P. 9784-9790
224. Moura, N. M. M. Synthesis, Spectroscopy Studies, and Theoretical Calculations of New Fluorescent Probes Based on Pyrazole Containing Porphyrins for Zn(II), Cd(II), and Hg(II) Optical Detection. / N. M. M. Moura, C. Núñez, S. M. Santos et al. // Inorg. Chem. – 2014. - V. 53. – P. 6149–6158.
225. Gong, Z.-L. Novel pyrazoline-based selective fluorescent sensor for Zn²⁺ in aqueous media. / Z.-L. Gong, F. Ge, B.-X. Zhao. // Sensors and Actuators B. – 2011. – V. 159. – P. 148– 153.
226. Wu, D. Y. Quinoline-based molecular clips for selective fluorescent detection of Zn²⁺. / D. Y. Wu, L. X. Xie, C. L. Zhang, C. Y. Duan, Y. G. Zhao and Z. J. Guo. // Dalton Trans. – 2006. – P. 3528–3533.
227. Singhal, N. Carbohydrate-Based Switch-On Molecular Sensor for Cu(II) in Buffer: Absorption and Fluorescence Study of the Selective Recognition of Cu(II) Ions by Galactosyl Derivatives in HEPES Buffer. / N. Singhal, B. Ramanujam, V. Mariappanadar and C. Rao. // Org. Lett. – 2006. – V. 8. – P. 3525–3528.
228. Roy, P. Selective Fluorescence Zinc Ion Sensing and Binding Behavior of 4-Methyl-2,6-bis(((phenylmethyl)imino)methyl)phenol: Biological Application. / P. Roy, K. Dhara, M. Manassero, J. Ratha and P. Banerjee. - Inorg. Chem. – 2007. - V. 46. – P. 6405–6412.
229. Cielen, E. Synthesis and characterisation of Thio-H, a new excitation and emission ratioable fluorescent Ca²⁺/Mg²⁺ indicator with high brightness. / E. Cielen, A. Stobiecka, A. Tahri, G. J. Hoornaert, F. C. De Schryver, J. Gallay, M. Vincent, N. Boens. // J. Chem. Soc. Perkin Trans.2 – 2002. – P. 1197-1206.
230. Гусев, А.Н. Синтез и молекулярное строение комплекса цинка и 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицидениминофенил)-1H-1,2,4-триазола. / А.Н. Гусев, И.Л. Еременко, М.А. Кискин, В.Ф. Шульгин // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2009. - Т. 22 (61). - № 1. - С. 154-159.
231. Гусев, А.Н. Молекулярное и кристаллическое строение комплекса кадмия с 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицидениминофенил)-1,2,4-триазолом. / А.Н. Гусев, И.Л. Еременко, М.А. Кискин, В.Ф. Шульгин // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2010. - Т. 23 (62). - № 1. – С. 166-172.

232. Гусев, А.Н. Комплексы цинка с 3-пиридинил-5-(2-салицилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазолами. / А. Н. Гусев, В. Ф. Шульгин, С. Б. Мешкова, З. М. Топилова, М. А. Кискин, Г. Г. Александров, И. Л. Еременко // Журн. неорг. химии. – 2011. – Т. 56, № 1. – С. 35-42.
233. Гусев, А.Н. Реакция нитрата серебра(I) с 5-фенил-2-(2'-пиридил)-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизином. / А.Н. Гусев, В.Ф. Шульгин, М.А. Кискин, И.Л. Еременко. // Коорд. химия. – 2011. – Т. 37. – № 8. – С. 589–593.
234. Гусев, А.Н. Координационное соединение ацетата кадмия с продуктом конденсации салицилового альдегида и 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазола. / А.Н. Гусев, В.Ф. Шульгин, М.А. Кискин, И.Л. Еременко. // Коорд. химия. – 2011. – Т. 37. – № 2. – С. 119–123.
235. Gusev, A. N. New Zn complexes based on 1,2,4-triazoles: synthesis, structure and luminescence. / A. N. Gusev, V. F. Shul'gin, O. V. Konnic, S. B. Meshkova, G.G. Aleksandrov, M. A. Kiskin, I. L. Eremenko, W. Linert. // Inorg. Chim. Acta. – 2011. – V. 376. – P. 509-514.
236. Накамото, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
237. Барышников, Г. В. Структура комплексов цинка с 3-(пиридин-2-ил)-5-(арилидениминофенил)-1-Н-1,2,4-триазолами в различных формах: DFT и QТАИМ исследование. / Г. В. Барышников, Б. Ф. Минаев, А. А. Короп, В. А. Минаева, А. Н. Гусев. // Журн. неорг. химии. - 2013. - Т. 58. - № 8. - С. 1043-1050.
238. Bader, R.F.W. Atoms in Molecules. A Quantum Theory. / R.F.W. Bader. - Oxford: Clarendon Press, 1990. - 458 p.
239. Allen, F.H. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds. / F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson et al. // Perkin Trans. II. - 1987. - P. S1-S19.
240. Browne, W.R. Structural and photophysical characterisation of coordination and optical isomers of mononuclear ruthenium(II) polypyridyl 1,2,4-triazole complexes. / W.R. Browne, D. Heseck, J.F. Gallagher et al. // Dalton. Trans. - 2003. - P. 2597-2602.
241. Takanashi, M. The Synthesis of 1,3,4-Benzotriazepin-5-one Derivatives from Isatoic Anhydrides. / M. Takanashi, S. Onizawa, T. Saton // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 1974. - V. 47. - № 11. – P. 2724-2726.
242. Гусев, А. Н. Синтез и люминесцентные свойства комплексов цинка с азометиновыми производными 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазолов / А. Н. Гусев, З. М. Топилова, С. Б. Мешкова, В. Ф. Шульгин // Укр. хим. журн. - 2011. – Т. 77. - № 9/10. - С. 7-10.

243. Порай-Кошиц, М.А. Кристаллохимия и стереохимия одноосновных карбокси-латов переходных металлов / М.А. Порай-Кошиц // Журнал структурной химии. – 1980. – Т. 21. – № 3. – С. 146–180.
244. Chen, C.H. Metal chelates as emitting materials for organic electroluminescence. / C.H. Chen, J. Shi. // *Coord. Chem. Rev.* – 1998. – V. 171. – P. 161-174.
245. Carter, K. P. Fluorescent Sensors for Measuring Metal Ions in Living Systems. / K. P. Carter, A. M. Young, and A. E. Palmer. // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114. – P. 4564–4601.
246. Минаева, В.А. Исследование строения и спектральных характеристик биядерного комплекса цинка с (Е)-2-({2-[3-(пиридин-2-ил)-1Н-1,2,4-триазол-5-ил]фенилимино}метил)фенолом. / В. А. Минаева, Б. Ф. Минаев, Г. В. Барышников и др. // *Ж. Общ. Хим.* - 2011. - Т. 81. - № 11. - С. 1881-1893.
247. Гусев, А.Н. Влияние размерных факторов на фотолюминесценцию комплекса цинка с 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазолом. / А.Н. Гусев, В.Ф. Шульгин, С.Б. Мешкова. // *Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия».* – 2012. - Т. 25 (64). - № 3. - С. 277-282.
248. Arkin, M. R. Luminescence Quenching in Supramolecular Systems: A Comparison of DNA- and SDS Micelle-Mediated Photoinduced Electron Transfer between Metal Complexes. / M. R. Arkin, E. D. A. Stemp, C. Turro, N. J. Turro, J. K. Barton. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118. – P.2267-2274.
249. Hong, Y. Aggregation-induced emission. / Y. Hong, Jacky W. Y. Lama and B. Z. Tang. // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – V. 40. – P. 5361–5388.
250. Shan, G.-G. Piezochromic luminescent (PCL) behavior and aggregation-induced emission (AIE) property of a new cationic iridium(III) complex. / G.-G. Shan, H.-B. Li, J.-S. Qin, D.-X. Zhu, Y. Liao and Z.-M. Su. // *Dalton Trans.* - 2012. – V. 41. – P. 9590–9593.
251. Гусев, А. Н. Синтез, люминесцентные и термические свойства координационных соединений цинка с функционализированными 1,2,4-триазолами. / А.Н. Гусев, С.Б. Мешкова, З.М. Топилова, В.Ф. Шульгин. // *Украинский химический журнал.* – 2010. - Т. 76. - № 10. - С. 76-80.
252. Burroughes, J. H. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. / J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burn, A.V. Holmes. // *Nature.* – 1990. – V. 347. – P. 539-540
253. Tang, C.W. Electroluminescence of doped organic thin films. / C.W. Tang, S.A. Van Slyke, C.H. Chen. // *J. Appl. Phys.* – 1989. – V. 65. – P. 3610-3616.
254. Kunkely, H. Optical properties of zinc(II) 5,7-diiodo-8-quinolinolate in solution. Phosphorescence under ambient conditions. / H. Kunkely, A.Vogler // *Chem. Phys. Lett.* - 2003. – V.376. – P.226-229.

255. Kawamura, Y. Energy transfer in polymer electrophosphorescent light emitting devices with single and multiple doped luminescent layers. / Y. Kawamura, S. Yanagida, S. Forest // *J. Appl. Phys.* - 2002. - V.92. - №1. - P. 87-93.
256. Shen, F. Electroluminescence of Poly(vinylcarbazole) Doubly Doped with Two Phosphorescence Dyes: Investigation of Spectral Change as a Function of Driving Voltage. / F. Shen, H. Xia, Ch. Zhang et al. // *J. Phys. Chem.: B.* - 2004. - V. 108. - P. 1014-1019.
257. Zhang, G. Synthesis and luminescence of a new phosphorescent iridium(III) pyrazine complex. / G. Zhang, H. Guo, Yu. Chuai, D. Zow // *Materials Letters.* - 2005. - V. 59. - P. 3002-3006.
258. Kukhta, A. V. Transport of Low-Energy Electrons in Thin Organic Films. / A.V. Kukhta // *Mol. Cryst. Lig. Cryst.* - 2005. - V. 427. - P. 71-93.
259. Гиллет, Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. Введение в изучение фотопроцессов в макромолекулах: Пер. с англ. / Гиллет Дж. - М.: Мир, 1988. - 435 с.
260. Burkhart, R.D. Binding energies of triplet excimers in poly(N-vinylcarbazole) solid films from laser-based kinetic spectroscopy between 15 and 55 K. / R. D. Burkhart, D. K. Chakraborty. // *J. Phys. Chem.* - 1990. - V. 94. - P. 4143-4147.
261. Еремина, Н. С. Свойства органических молекулярных композиций на основе Zn_2L_2 и PVC при фото- и электровозбуждении. / Н.С. Еремина, К.М. Дегтяренко, Р.М. Гадиров, Т.Н. Копылова, Г.В. Майер, Л.Г. Самсонова, В.Ф. Шульгин, А.Н. Гусев, Д.Н.Усачев / *Известия ВУЗов. Физика.* - 2010. - Т. 53. - № 5. - С. 91-95.
262. Еремина, Н. С. Электролюминесценция металлоорганических комплексов в синем диапазоне спектра: Zn_2L_2 в поливинилкарбазоле. / Н. С. Еремина, К. М. Дегтяренко, Р. М. Гадиров, Т. Н. Копылова, Г. В. Майер, Л. Г. Самсонова, В. Ф. Шульгин, А. Н. Гусев, С. Б. Мешкова, Б. Ф. Минаев // *Вісник Черкаського університету, Серія «Хімічні науки».* - 2010. - Вип. 175. - С. 100-105.
263. Cao, X. Design, Synthesis, and Structure–Activity Relationship Studies of Novel Fused Heterocycles-Linked Triazoles with Good Activity and Water Solubility. / X. Cao, Z. Sun, Y. Cao, R. Wang, T. Cai, W. Chu, W. Hu, Y. Yang. // *J. Med. Chem.* - 2014. - V. 57. - P. 3687–3706.
264. Hull, J. W. Development of Manufacturing Processes for a New Family of 2,6-Dihaloaryl 1,2,4-Triazole Insecticides. / J. W. Hull, D. R. Romer, T. J. Adaway and D. E. Podhorez. // *Org. Process Res. Dev.* - 2009. - V. 13. - P. 1125–1129.
265. Bagihalli, G. B. New Antifungal 1,2,4-Triazoles with Difluoro(substituted sulfonyl)methyl Moiety / G.B. Bagihalli, S.A. Patil, P.S. Badami // *Iran. Chem. Soc.* - 2009. - V. 6. - №. 2. - P. 259-270.

266. Badwaik, V.B. Synthesis, Characterization, and Biological Studies of Some Schiff Base Complexes. / V.B. Badwaik, A.S. Aswar // *Russ. Journal of Coord. Chem.* – 2007. – V. 33. – № 10. – P. 755–760.
267. Yadawe, M.S. Synthesis, characterization and biological studies of cobalt(II) and nickel(II) complexes with new Schiff bases. / M. S.Yadawe, S. A. Patil // *Trans. Met. Chem.* – 1997. – V. 22. – P. 220–224.
268. Гусев, А. Н. 5-(2'-гидроксифенил)-2-(2'-пиридил)-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизины и координационные соединения цинка на их основе: синтез и фунгицидная активность. / А.Н. Гусев, В.Ф. Шульгин, О.Н. Постникова, Ю.Л. Криворутченко. // *Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия».* – 2011. – Т. 24(63). – № 2. – С. 352-359.
269. Полуэктов, Н. С. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов / Н.С. Полуэктов, Л.И. Кононенко, Н.П. Ефрюшина [и др.] – Киев: Наукова думка, 1989. – 254 с.
270. Vicentini, G. Luminescence and structure of europium compounds. / G. Vicentini, L.B. Zinner, J. Zukerman-Schpector, K. Zinner. // *Coord. Chem. Rev.* - 2000. – V. 196. - P. 353–382.
271. De Sa, G.F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. / G.F. de Sa, O.L. Malta, C. de Mello Donega, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-Cruz, E.F. da Silva Jr. // *Coord. Chem. Rev.* - 2000. – V. 196. – P. 165–195.
272. Bünzli, J.-C. G. Lanthanide luminescence efficiency in eight- and nine-coordinate complexes: Role of the radiative lifetime. / J.-C. G. Bünzli, A.-S. Chauvina, H. K. Kim, E. Deitersa, S. V. Eliseeva. // *Coord. Chem. Rev.* - 2010. – V. 254. – P. 2623–2633.
273. Swavey, S. Dinuclear and polynuclear lanthanide coordination complexes containing polyazine ligands: Synthesis and luminescent properties. / S. Swavey, R. Swavey // *Coord. Chem. Rev.* - 2009. – V. 253. – P. 2627–2638.
274. Gusev, A. N. Structural and photophysical studies on ternary Sm(III), Nd(III), Yb(III), Er(III) complexes containing pyridyltriazole ligands. / A. N. Gusev, V. F. Shul'gin, S. B. Meshkova, M. Hasegawa, G. G. Alexandrov, I. L. Eremenko, W. Linert. // *Polyhedron.* – 2012. – V. 47. – P. 37–45.
275. Gusev, A. N. Structural and photophysical studies of europium complexes containing triazole ligands. / A.N. Gusev, V.F. Shul'gin, S.B. Meshkova, P.G. Doga, M. Hasegawa, G.G. Aleksandrov, I.L. Eremenko, W. Linert. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2012. - V. 387. - P. 321-326.
276. Гусев, А. Н. Координационные соединения дибензоилметанатов европия(III) и самария(III) с 5-фенил-2-(2'-пиридил)-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизином. / А.Н. Гусев, В.Ф. Шульгин, С.Б. Мешкова, А.В. Киряк,

- Г.Г. Александров, И.Л. Еременко. // Коорд. Химия. - 2012. - Т. 38. - № 10. - С. 734 – 738.
277. Гусев, А. Н. Аддукты ацетилацетонатов лантанидов с 2-(2-пиридил)-5-фенил-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизином: строение и фотолюминесценция. / А. Н. Гусев, В. Ф. Шульгин, В. Линерт, М. Хасегава, Г. Г. Александров, И. Л. Еременко. // Известия академии наук. Серия химическая. – 2014. - № 7. – С. 1493-1497.
278. Колотілов, С.В. Вплив хімічної і кристалічної будови на магнітні і сорбційні властивості мікропористих мультиспінкових систем на основі поліядерних комплексів іонів 3d металів та їх нанорозмірних оксидів: дис. ... д-ра хім. наук: 02.00.01, 02.00.04 / Колотілов Сергій Володимирович. – Київ., 2013. – 469 с.
279. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – Москва: "Мир", 1970. – 407 с.
280. Котова, О. В. Новые координационные соединения для органических электролюминесцентных устройств: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Котова, Оксана Вячеславовна. – М., 2008. – 164 с.
281. Мешкова, С. Б. ИК-люминесценция разнолигандных комплексов Nd(III), Yb(III), Er(III) с дибензоилметаном и 1,2,4-триазолами. / С. Б. Мешкова, А. В. Кирияк, А. Н. Гусев, Г. А. Нищименко, В. Ф. Шульгин. // Журнал прикладной спектроскопии. – 2012. - Т. 79. - № 5. - С. 721-726.
282. Artizzu, F. NIR-emissive erbium-quinolinolate complexes. / F. Artizzu, M. L. Mercuri, A. Serpe, P. Deplano. // Coord. Chem. Rev. – 2011. – V. 255. – P. 2514–2529.
283. Stanley, J.M. Synthesis, X-ray crystal structure and photophysical properties of tris(dibenzoilmethanido)(1,10-phenanthroline)samarium(III). / J.M. Stanley, C.K. Chan, X. Yang, R.A. Jones, B.J. Holliday. // Polyhedron. – 2010. – V. 29. – P. 2511-2515.
284. Kim, H. J. Ligand effect on the electroluminescence mechanism in lanthanide(III) complexes. / H. J. Kim, J. E. Lee, Y. S. Kim, and N. G. Park. // Optical Materials. – 2002. – V. 21. - P. 181-186.
285. Lehn, J. M. Perspectives in Supramolecular Chemistry-From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization. / J. M. Lehn. - Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1990. –V. 29. – P. 1304-1319.
286. Weissman, S. I. Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium. / S. I. Weissman // J. Chem. Phys. – 1942. – V. 10. - P. 214-221.
287. Forster, T. 10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation. / T. Forster. // Discuss. Faraday Soc. - 1959. – V. 27. - P. 7-14.
288. Latva, M. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. / M. Latva, H. Takalo, V. M.

- Mukkala, C. Matachescu, J. C. Rodriguez-Ubis, J. Kankare // *J. Luminescence* – 1997. – V. 75. – P. 149-169.
289. Гусев, А. Н. Фотолюминесценция гетеролигандных координационных соединений европия(III) с 3-(пиридин-2-ил)-1H-1,2,4-триазолами. / А.Н. Гусев, В.Ф. Шульгин / *Укр. хим. журн.* - 2014. - Т. 80. - № 4.- С. 11-16.
290. Werts, M. H. V. The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu^{3+} in luminescent lanthanide complexes. / M. H. V. Werts, R. T. F. Jukes, J. W. Verhoeven // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – V. 4. – P. 1542-1555.
291. Peacock, R.D. The intensities of lanthanide f-f transitions. / R. D. Peacock // *Struct. Bond.* – 1975. – V. 22. - P. 83-122.
292. Mason, S.F. Ligand-polarization contributions to the intensity of hypersensitive trivalent lanthanide transition. / S.F. Mason, R.D. Peacock, B. Stewart // *Mol. Phys.* – 1975. – V. 30. – P. 1829-1842.
293. Van Deun, R. Optical properties of Eu^{3+} -doped fluorophosphate glasses. / R. Van Deun, K. Binnemans, C. Gorller-Walrandy, J. L. Adam // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1998. – V. 10. – P. 7231–7241.
294. Мешкова, С.Б. Связь между составом, устойчивостью и спектральными свойствами комплексов 4f-металлов и их применение в люминесцентном анализе: дисс...докт. хим. Наук: 02.00.01 / Мешкова Светлана Борисовна – Одесса., 2001. – 273 с.
295. Coppo, P. White-Light Emission from an Assembly Comprising Luminescent Iridium and Europium Complexes. / P. Coppo, M. Duati, V. N. Kozhevnikov, J. W. Hofstraat, L. De Cola // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2005. – V. 44. – P. 1806-1810.
296. Jayaramulu, K. Tunable emission from a porous metal–organic framework by employing an excited-state intramolecular proton transfer responsive ligand. / K. Jayaramulu, P. Kanoo, S. J. George, T. K. Maji. // *Chem. Commun.* – 2010. –V. 46. – P. 7906-7908.
297. Wibowo, A. C. Novel Bismuth and Lead Coordination Polymers Synthesized with Pyridine-2,5-Dicarboxylates: Two Single Component “White” Light Emitting Phosphors. / A. C. Wibowo, S. A. Vaughn, M. D. Smith, H.-C. zur Loye. // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – P. 11001–11008.
298. Xu, H.-B. Fluoride-enhanced lanthanide luminescence and white-light emitting in multifunctional Al_3Ln_2 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Yb}$) heteropentanuclear complexes. / H.-B. Xu, X.-M. Chen, Q.-S. Zhang, L.-Y. Zhang, Z.-N. Chen. // *Chem. Commun.* – 2009. – P. 7318-7320.
299. Tang, Q. Color Tuning and White Light Emission via in Situ Doping of Luminescent Lanthanide Metal-Organic Frameworks. / Q. Tang, S. Liu, Y. Liu, D. He, J. Miao, X. Wang, Y. Ji, Z. Zheng. // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53. – P. 289–293.
300. Sykes, D. Sensitisation of $\text{Eu}(\text{III})$ - and $\text{Tb}(\text{III})$ -based luminescence by $\text{Ir}(\text{III})$ units in $\text{Ir}/\text{lanthanide}$ dyads: evidence for parallel energy-transfer and electron-transfer

- based mechanisms. / D. Sykes, A. J. Cankut, N. Mohd Ali, A. Stephenson, S. J. P. Spall, S. C. Parker, J. A. Weinstein and M. I. D. Ward. // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – P. 6414–6428.
301. Sykes, D. d-f Energy Transfer in a Series of IrIII/EuIII Dyads: Energy-Transfer Mechanisms and White-Light Emission. / D. Sykes, I. S. Tidmarsh, A. Barbieri, I. V. Sazanovich, J. A. Weinstein and M. D. Ward. // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – P. 11323–11339.
302. РАКИТИН, Ю. В. Угловая зависимость сверхобмена / Ю. В. РАКИТИН, В. В. Волков, В. Т. Калинин // *Коорд. химия.* – 1981. – Т. 7. - №. 11. – С. 1622-1626.
303. Коган, В.А. Комплексы переходных металлов с гидразонами / В.А. Коган, В.В. Зеленцов, Г.М. Ларин, В.В. Луков. - М.: Наука, 1990. – 112 с.
304. Larin, G.M. Weak Spin-Spin Exchange Coupling in Copper(II) Dimers with Long Copper-Copper Distances / G.M. Larin, V.F. Shul'gin // *Rus. J. Inorg. Chem.* - 2006. – V. 51. - Suppl.1. - P. S28 - S48.
305. Ларин, Г.М. Обменные взаимодействия в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразонами предельных дикарбоновых кислот / Г.М. Ларин, В.В. Минин, В.Ф. Шульгин // *Успехи химии.* – 2008. - Т. 77. - № 5. - С. 477 – 491.
306. Matthews, C. J. Tetranuclear Copper(II) and Nickel(II) Cluster Complexes Derived by Self-Assembly from a Series of Tetradentate Diazine Ligands: Structural and Magnetic Studies. / C. J. Matthews, K. Avery, Z. Xu, L. K. Thompson, L. Zhao, D. O. Miller et al. // *Inorg. Chem.* – 1999. – V. 38.- P. 5266–5276.
307. Xu, Z. N–N Bridged dinuclear complexes with Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II); examples with antiferromagnetic and ferromagnetic coupling. / Z. Xu, L. K. Thompson, D. A. Black, C. Ralph, D. O. Miller, M. A. Leech and J. A. K. Howard. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2001. – P. 2042-2048.
308. Dawe, L. N. Polytopic ligand directed self-assembly-polymetallic [n×n] grids versus non-grid oligomers. / L. N. Dawe, K. V. Shuvaev and L. K. Thompson. // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38. – P. 2334-2359.
309. Dawe, L. N. Magnetic [n × n] (n = 2–5) Grids by Directed Self-Assembly. / L. N. Dawe, K. V. Shuvaev and L. K. Thompson. // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. - P. 3323–3341.
310. Anwar, M. U. Oligonuclear Fe Complexes (Fe, Fe₄, Fe₆, Fe₉) Derived from Tritopic Pyridine Bis-Hydrazone Ligands-Structural, Magnetic, and Mössbauer Studies. / M. U. Anwar, L. N. Dawe, S. R. Parsons, S. S. Tandon, L. K. Thompson, S. K. Dey, V. Mereacre, W. M. Reiff, and S. D. Bunge. // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53. – P. 4655–4668.
311. Milway, V. A. Octanuclear and Nonanuclear Supramolecular Copper(II) Complexes with Linear “Tritopic” Ligands: Structural and Magnetic Studies. / V. A.

- Milway, V. Niel, T. S. M. Abedin, Z. Xu, L. K. Thompson, H. Grove, D. O. Miller, S. R. Parsons. // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43. – P. 1874–1884.
312. Gusev, A. N. Copper(II) complexes with flexible polydentate bispicolylamidrazone ligands: Synthesis, structure and magnetic studies. A. N. Gusev, V. F. Shul'gin, E. A. Zamnius, M. Ricci, V. V. Minin, G. G. Aleksandrov, I. L. Ere- menko, W. Linert. / *Inorg. Chim. Acta.* - 2015. - V. 430. - P. 120–124.
313. Boča, R. *A Handbook of Magnetochemical Formulae.* / R. Boča. - Elsevier, Am- sterdam, 2012. – 991 p.
314. Kahn, O. *Molecular Magnetism.* / O. Kahn. - VCH Publishers, 1993. – 396 p.
315. Bleaney, B. Anomalous Paramagnetism of Copper Acetate. / B. Bleaney and K. D. Bowers. // *Proc. R. London, A.* –1952. - 214. – P. 451-465.
316. Воронкова, В.К. Парамагнитный резонанс обменных кластеров / В.К. Ворон- кова, Л.В. Мосина, Ю.В. Яблоков. – М.: Наука, 1988. -181 с.
317. Ракитин, Ю.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений / Ю.В. Ракитин, Г.М. Ларин, В.В. Минин. - М.: Наука, 1993. – 399 с.
318. Шульгин, В.Ф. Исследование слабых обменных взаимодействий в биядер- ных комплексах меди(II) с ацилдигидразонами 2-гидроксиацетофенона ме- тодом ЭПР / В.Ф. Шульгин, А.Н. Гусев, В.Я. Зуб, Г.М. Ларин // *Известия АН. Сер. хим.* – 2002. - № 12. - С. 2107 - 2111.
319. Шульгин, В.Ф. Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилди- гидразонами алифатических дикарбоновых кислот и 2-гидрокси-5- нитроацетофенона / В.Ф. Шульгин, А.Н. Гусев, А.Н. Чернега, Г.М. Ларин // *Известия АН. Сер. хим.* – 2007. - № 2. - С. 229 – 233.
320. Ларин, Г.М. Строение и спектр ЭПР биядерного комплекса меди(II) с адипо- илгидразоном 2-гидроксипропиофенона / Г.М. Ларин, В.Ф. Шульгин, А.Н. Гусев, А.Н. Чернега // *Доклады АН.* – 2003. - Т. 390. - № 5. - С. 627 - 630.
321. Ларин, Г.М. Исследование методом ЭПР слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразонами фторированных β- дикетонов / Г.М. Ларин, В.Ф. Шульгин, Е.Д. Мельникова и др. // *Известия АН. Сер. хим.* – 2002. - № 4. – С. 585-589.
322. Ларин, Г.М. Идентификация методом ЭПР очень слабых обменных взаимо- действий в биядерных комплексах меди / Ларин Г.М., Минин В.В., Ракитин Ю.В. // *Неорган. материалы.* – 1994. - Т. 30. - № 11. – С. 1424 - 1428.
323. Ларин, Г.М. Делокализация электронов в координационных соединениях / Г.М. Ларин // *Координац. химия.* – 1992. – Т. 18. - № 7. – С. 699 - 728.
324. Murray, K.S. *Advances in Polynuclear Iron(II), Iron(III) and Cobalt(II) Spin- Crossover Compounds.* / K.S. Murray // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. Vol. 2008. № 20. P. 3101–3121.
325. Atmani, C. Guidelines to design new spin crossover materials. / C. Atmani, F. El Hajj, S. Benmansour, M. Marchivie, S. Triki, F. Conan, V. Patinec, H. Handel, G.

- Dupouy, C.J. Gymez-Garcna // *Coord. Chem. Rev.* - 2010. – V. 254. - P. 1559–1569.
326. Agusti, G. Spin-Crossover Behavior in Cyanide-Bridged Iron(II)-Copper(I) Bimetallic 1-3D Metal-Organic Frameworks. / G. Agusti, M. Carmen Munoz, A.B. Gaspar, J.A. Real // *Inorg. Chem.* - 2009. - V. 48. - P. 3371–3381.
327. Kahn, O. Molecules with short memories. / O. Kahn // *Chem. Brit.* - 1999. - V. 35. - P. 24–27.
328. Gütllich, P. Photoswitchable coordination compounds. / P. Gütllich, Y. Garcia, T. Woike // *Coord. Chem. Rev.* - 2001. - V. 219–221. - P. 839–879.
329. Weber, B. Spin crossover complexes with N4O2 coordination sphere—The influence of covalent linkers on cooperative interactions / B. Weber // *Coord. Chem. Rev.* - 2009. - V. 253. - P. 2432–2449.
330. Zhang, L. Synthesis, magnetic and photomagnetic study of new iron(II) spin-crossover complexes with N4O2 coordination sphere. / L. Zhang, G.-C. Xu, H.-B. Xu, V. Mereacre, Z.-M. Wang, A. K. Powell and S. Gao. // *Dalton Trans.* – 2010. – V. 39. – P. 4856–4868.
331. Shongwe, M. S. Coordination versatility of tridentate pyridyl aroylhydrazones towards iron: tracking down the elusive aroylhydrazono-based ferric spin-crossover molecular materials. / M. S. Shongwe, S. H. Al-Rahbi, M. A. Al-Azani, A. A. Al-Muharbi, F. Al-Mjeni, D. Matoga, A. Gismelseed, I. A. Al-Omari, A. Yousif, H. Adams, M. J. Morris and M. Mikuriya. // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – P. 2500–2514.
332. Chandrasekhar, V. Rhombus-Shaped Tetranuclear [Ln₄] Complexes [Ln = Dy(III) and Ho(III)]: Synthesis, Structure, and SMM Behavior. / V. Chandrasekhar, S. Hossain, S. Das, S. Biswas, and J.-P. Sutter. // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – P. 6346–6353
333. Lin, P.-H. Connecting single-ion magnets through ligand dimerization. / P.-H. Lin, I. Korobkov, T. J. Burchell and M. Murugesu. // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – P. 13649–13655.
334. Guo, Y.-N. Modulating Magnetic Dynamics of Three Dy₂ Complexes through Keto-Enol Tautomerism of the o-Vanillin Picolinoylhydrazone Ligand. / Y.-N. Guo, X.-H. Chen, S. Xue and J.i Tang. // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – P. 9705–9713.
335. Yan, P.-F. Planar Tetranuclear Dy(III) Single-Molecule Magnet and Its Sm(III), Gd(III), and Tb(III) Analogues Encapsulated by Salen-Type and β-Diketonate Ligands. / P.-F. Yan, P.-H. Lin, F. Habib, T. Aharen, M. Murugesu, Z.-P. Deng, G.-M. Li, and W.-B. Sun. // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – P. 7059–7065.
336. Координационные соединения Dy(III) и Nd(III) с биспикколиламидразонами малоновой и янтарной кислот А.Н. Гусев, В.Ф. Шульгин, Н.Н. Ефимов, Г.Г. Александров, И.Л. Еременко. // *Известия академии наук. Серия химическая.* – 2015. (В печати)

337. Wang, Y.-L. Syntheses, Structures, and Magnetic and Luminescence Properties of a New DyIII-Based Single-Ion Magnet. / Y.-L. Wang, Y. Ma, X. Yang, J. Tang, P. Cheng, Q.-L. Wang, L.-C. Li, D.-Z. Liao. // *Inorg. Chem.* – 2013. - V. 52. – 7380-7386.
338. Woodruff, D. N. Lanthanide Single-Molecule Magnets. / D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, Richard A. Layfield. // *Chem. Rev.* – 2013. – V. 113. – P. 5110–5148.
339. Leong, W. L. One-Dimensional Coordination Polymers: Complexity and Diversity in Structures, Properties, and Applications. / W. L. Leong and J. J. Vittal. // *Chem. Rev.* – 2011. –V. 111. – P. 688–764.
340. Zhao, L. Self-assembled polynuclear clusters derived from some flexible polydentate dihydrazide ligands. / L. Zhao, V. Niel, L. K. Thompson, Z.g Xu, V. A. Milway, R. G. Harvey, D. O. Miller, C. Wilson, M. Leech, J. A. K. Howard and S. L. Heath. // *Dalton Trans.* – 2004. - P. 1446 –1455.
341. Anwar, M. U. Polynuclear lanthanide (Ln) complexes of a tri-functional hydrazone ligand--mononuclear (Dy), dinuclear (Yb, Tm), tetranuclear (Gd), and hexanuclear (Gd, Dy, Tb) examples. / Anwar M. U., Dawe L.N., Tandon S.S., Bunge S.D., Thompson L.K. // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – P. 7781-7794.
342. Chesman, A.S.R. Chains, helices, sheets and unusual 3D nets: Diverse structures of the flexible, ditopic ligand 1,2-bis(3-(4-pyridyl)pyrazolyl)ethane. / A.S.R. Chesman, D. R. Turner, T. M. Ross, S. M. Neville, J. Lu, K. S. Murray, S. R. Batten. // *Polyhedron.* – 2010. – V. 29. – P. 2–9.
343. Wang, X.-L. Unprecedented Application of Flexible Bis(pyridyl-tetrazole) Ligands To Construct Helix/Loop Subunits To Modify Polyoxometalate Anions. / X.-L. Wang, N. Li, A.-X. Tian, J. Ying, T.-J. Li, X.-L. Lin, J. Luan, and Y. Yang. // *Inorg Chem.* – 2014. – V. 53. – P. 7118-7129.
344. Schweifer, J. Catena-[μ -Tris(1,2-bis(tetrazol-1-yl)ethane-N4,N4)iron(II)] bis(tetrafluoroborate): synthesis, structure, spectroscopic and magnetic characterization of a chain-type coordination polymer spin-crossover compound. / J. Schweifer, P. Weinberger, K. Mereiter, M. Boca, C. Reichl, G. Wiesinger, G. Hilscher, P. J. van Koningsbruggen, H. Kooijman, M. Grunert, W. Linert. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2002. – V. 339. – P. 297-306.
345. Prananto, Y. P. Solvent-Induced Structural Changes in Complexes of 1,2-Bis(3-(3-pyridyl)pyrazolyl)ethane. / Y. P. Prananto, D. R. Turner, J. Lu, and S. R. Batten. // *Aust. J. Chem.* – 2009. – V. 62. – P. 108–114.
346. Ward, M. The co-ordination chemistry of open-chain polydentate ligands. / M. Ward. // *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A.* – 1999. – V. 95. – P. 261-312.
347. Fleming, J. S. Double-helical dinuclear copper(I) and mononuclear copper(II) complexes of a compartmental tetradentate bridging ligand: crystal structures and spectroscopic properties. / J. S. Fleming, K. L. V. Mann, S. M. Couchman, J. C.

- Jeffery, J. A. McCleverty, and M. D. Ward. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1998. – P. 2047–2052
348. Sumida, K. Synthesis and Structural Flexibility of a Series of Copper(II) Azolate-Based Metal–Organic Frameworks. / K. Sumida, M. L. Foo, S. Horike, and J. R. Long. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2010. – P. 3739–3744.
349. Stevenson, K. A. Solid-State Self-Assembly of Triazolylpyridine-Based Helicates and Mesocate: Control of the Metal–Metal Distances. / K. A. Stevenson, C. F. C. Melan, O. Fleischel, R. Wang, and A. Petitjean. // *Cryst. Growth Des.* – 2012. – V. 12. – P. 5169–5173.
350. Baldwin, J. J. 4-Trifluoromethylimidazoles and 5-(4-Pyridyl)-1,2,4-triazoles, New Classes of Xanthine Oxidase Inhibitors. / J. J. Baldwin, P. A. Kasinger, F. C. Novello, J. M. Sprague. // *J. Med. Chem.* – 1975 – V. 18. – P. 895–900.
351. Addison, A. W. 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. / A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn and G. C. Verschoor. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* - 1984. – P. 1349-1356.
352. Van der Vlugt, J. I. Tetranuclear CoII, MnII, and CuII Complexes of a Novel Binucleating Pyrazolate Ligand Preorganized for the Self-Assembly of Compact [2 × 2]-Grid Structures. / J. I. van der Vlugt, S. Demeshko, S. Dechert, Franc Meyer. // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – P. 1576-1585.
353. Klingele, J. Pyrazolate-based copper(II) and nickel(II) [2 × 2] grid complexes: protonation-dependent self-assembly, structures and properties. / J. Klingele, A. I. Prikhod'ko, G. Leibelng, S. Demeshko, S. Dechert and F. Meyer. // *Dalton Trans.* – 2007. – P. 2003–2013.
354. Zhang, H. A pyrazolatebridged cyclic tetranuclear copper(II) complex: synthesis, crystal structure and magnetic properties. / H. Zhang, D. Fu, F. Ji, G. Wang, K. Yu and T. Yao. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1996. – P. 3799-3803.
355. Mann, K. L. V. Tetranuclear grid-like copper(II) complexes with pyrazolate bridges: syntheses, structures, magnetic and EPR spectroscopic properties. / K. L. V. Mann, E. Psillakis, J. C. Jeffery, L. H. Rees, N. M. Harden, J. A. McCleverty, M. D. Ward, D. Gatteschi, F. Totti, F. E. Mabbs, E. J. L. McInnes, P. C. Riedi and G. M. Smith. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1999. – P. 339–348.
356. Okeke, M. I. Evaluation of extracts of the root of *Landolphia owerrience* for antibacterial activity. / M. I. Okeke, C. U. Iroegbu, E. N. Eze, A. S. Okoli, C. O. Esimone. // *J. Ethnopharmacol.* – 2001. – V. 78. – P. 119-127.
357. Gusev, A. N. Versatile coordination modes of bis[5-(2-pyridine-2-yl)-1,2,4-triazole-3-yl]alkanes in Cu(II) complexes. / A. N. Gusev, I. Nemeč, R. Herchel, E.

- Bayjyyev, G. A. Nyshchimenko, G. G. Alexandrov, I. L. Eremenko, Z. Trávníček, M. Hasegawa and W. Linert. / Dalton Trans. – 2014. – V.43. - P. 7153-7165.
358. Гусев, А. Н. Биядерные комплексы меди (II) на основе функционализированных 1,2,4-триазолов: Синтез, структура и магнитные свойства. / А. Н. Гусев, В. Ф. Шульгин, Е. А. Уголкина, Н. Н. Ефимов, Г. Г. Александров, В. В. Минин, И. Л. Еременко // Журн. неорг. химии. – 2014. - Т. 59. - С 910–916.
359. Prins, R. Magnetic properties of dimeric disubstituted-triazole copper(II) compounds. X-ray structure of bis[μ -3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazolato-N',N1,N2,N''] bis[aqua(trifluoromethanesulfonato-O)copper(II)]. / R. Prins, P. J. M. W. L. Birker, J. G. Haasnoot, G. C. Verschoor, J. Reedijk. // Inorg. Chem. – 1985. – V. 24. – P. 4128–4133.
360. Ferrer, S. Dimetallic complexes derived from a novel dinucleating chelating symmetric triazole ligand; crystal structure, magnetic properties and ESR study of bis[μ -3,5-diacetylamino-1,2,4-triazolato-O,N1,N2,O]bis[(nitrate)(aqua)copper(II)]. / S. Ferrer, P. J. van Koningsbruggen, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, H. Kooijman, A. L. Spek, L. Lezama, A. M. Arif and J. S. Miller. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1999. – P. 4269–4276.
361. Slangen, P. M. Isotropic Magnetic Exchange Interaction through Double μ -1,2,4-Triazolato-N1,N2 Bridges: X-ray Crystal Structure, Magnetic Properties, and EPR Study of Bis(μ -3-pyridin-2-yl-1,2,4-triazolato-N',N1,N2)(sulfato-O)aquacopper(II) diaqua copper(II) Trihydrate. / P. M. Slangen, P. J. van Koningsbruggen, K. Goubitz, J. G. Haasnoot, J. Reedijk. // Inorg. Chem. – 1994. – V. 33. – P. 1121–1126.
362. Koyama, N. Structures and magnetic properties of imidazolate-bridged tetranuclear and polymeric copper(II) complexes. / N. Koyama, R. Watanabe, T. Ishida, T. Nogami, T. Kogane. // Polyhedron. – 2009.- V. 28. – P. 2001–2009.
363. Bayjyyev E., Versatile Coordination Modes of Bis[5-(2-Pyridine-2-yl)-1,2,4-Triazole-3-yl]Alkanes with Cu(II)Ion. / E. Bayjyyev, A. Gusev, V. Shulgin. // 4th International conference on superconductivity and magnetism. Abstract Book 27th April 2014 - 2nd May 2014. Antalya. - 481 p.
364. Glerup, J. Magnetic Exchange through Oxalate Bridges: Synthesis and Characterization of μ -Oxalato-dimetal(II) Complexes of Manganese, Iron, Cobalt, Nickel, Copper, and Zinc. / J. Glerup, P. A. Goodson, D. J. Hodgson, and K. Mochelisen. // Inorg. Chem. – 1995. – V. 34. – P. 6255-6264.
365. Boča, R. Zero-field splitting in metal complexes. / R. Boča. // Coord. Chem. Rev. – 2004. – V. 248. – P. 757-815.
366. Boča, R. Magnetic Parameters and Magnetic Functions in Mononuclear Complexes Beyond the Spin-Hamiltonian Formalism. / R. Boča. // Struct. and Bonding. – 2006. – V. 117. - P. 1-264.

367. García-Couceiro, U. One-Dimensional Oxalato-Bridged Metal(II) Complexes with 4-Amino-1,2,4-triazole as Apical Ligand. / U. García-Couceiro, O. Castillo, A. Luque, J. P. García-Terán, G. Beobide, P. Román. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – P. 4280–4290.
368. Gusev, A. N. Anion-triggered coordination mode of the new chelating ligand 1,3-bis[5-(2-pyrimidinyl)-1,2,4-triazol-3-yl]propane. / A. N. Gusev, V. F. Shul'gin, E. Beyjyev, G. G. Alexandrov, I. L. Eremenko, W. Linert. // *Polyhedron.* – 2015. – V. 85. – P. 525–529.
369. Davies, G. M. Structural and near-IR photophysical studies on ternary lanthanide complexes containing poly(pyrazolyl)borate and 1,3-diketonate ligands. / G. M. Davies, R. J. Aarons, G. R. Motson, J. C. Jeffery, H. Adams, S. Faulkner, M. D. Ward. // *Dalton. trans.* – 2004. – P. 1136–1144.
370. Bardwell, D. A. Lanthanide complexes of the tetradentate N-donor ligand dihydrobis[3-(2-pyridyl)pyrazolyl]borate and the terdentate N-donor ligand 2,6-bis(1H-pyrazol-3-yl)pyridine: syntheses, crystal structures and solution structures based on luminescence lifetime studies. / D. A. Bardwell, J. C. Jeffery, P. L. Jones, J. A. McCleverty, E. Psillakis, Z. Reeves and M. D. Ward. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1997. – P. 2079–2086.
371. Гусев, А.Н. Спейсерированные производные 5-пиридил-2-ил-1,2,4-триазола как дополнительные лиганды для дибензоилметанатов европия(III) и самария(III). А.Н. Гусев, В.Ф. Шульгин, Г.А. Нищименко, А.В. Кирияк, С.Б. Мешкова / *Укр. Хим. журн.* - 2012. - Т. 78. - № 5-6. - С. 73-77.
372. Гусев, А.Н. Гетеролигандные комплексы дибензоилметанатов Nd(III), Yb(III) и Er(III) с бис(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)метаном. / А.Н. Гусев, В.Ф. Шульгин, Г.А. Нищименко, С.Б. Мешкова, Г.Г. Александров. И.Л. Еременко // *Коорд. химия* - 2013. - Т. 39. - № 6. - С. 329–333.
373. Gusev, A. N. Photophysical studies on ternary mixed ligand europium complexes containing pyridyltriazolylmethane and 1,3-diketonate ligands. / A. N. Gusev, M. Hasegawa, V. F. Shul'gin, G. Nishchymenko, W. Linert // *Inorg. Chim. Acta.* – 2014. - V. 414. - P. 71-77.
374. Мешкова, С. Б. ИК-люминесценция разнолигандных комплексов Nd(III), Yb(III), Er(III) с дибензоилметаном и 1,2,4-триазолами. / С. Б. Мешкова, А.В. Кирияк, А. Н. Гусев, Г.А.Нищименко, В.Ф. Шульгин. // *Журн. прикл. спектроскопии.* - 2012. - Т. 79. - № 5. - С. 721-726.
375. Bourhill, G. The solid-state photoluminescent quantum yield of triboluminescent materials. / G. Bourhill, L.O. Palsson, I.D.W. Samuel, I.C. Sagea, I.D.H. Oswald, J.P. Duignan. // *Chem. Phys. Letters.* – 2001. – V. 336. – P. 234–241.
376. Binnemans, K. Rare-earth beta-diketonates. / K. Binnemans. // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* – 2005. - V. 35. – 107-272.

377. He, H. Crystallography and photoluminescence properties of β -diketonate monoporphyrinate ytterbium(III) complexes. / H. He, A. G. Sykes, D. Galipeau, S. W. Ng, M. Ropp. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2008. – V. 11. – P. 1051–1053.
378. Yan, B. Intramolecular energy transfer mechanism between ligands in ternary rare earth complexes with aromatic carboxylic acids and 1,10-phenanthroline. / B. Yan, H. Zhang, S. Wang, J. Ni. // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* – 1998. – V. 116. – P. 209-214.
379. Gusev, A. N. Photo- and electroluminescent properties europium complexes using bistriazole ligands. / A. N. Gusev, V. F. Shul'gin, G. A. Nishimenko, M. Hasegawa, W. Linert. // *Synthetic Metals.* - 2013. - V. 164. - P. 17 – 21.
380. Gusev, A. N. Synthesis, structure and luminescence studies of Eu(III), Tb(III), Sm(III), Dy(III) cationic complexes with acetylacetonate and bis(5-(pyridine-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl)propane. / A. N. Gusev, M. Hasegawa, T. Shimizu, G.A. Nyschimenko, V.F. Shul'gin, W.Linert. // *Inorg. Chim. Acta.* - 2013. - V. 406. - P. 279–284.
381. Yam, V. W.-W. Recent advances in utilization of transition metal complexes and lanthanides as diagnostic tools. / V. W.-W. Yam, K. K.-W. Lo. // *Coord. Chem. Rev.* – 1999. – V. 184. – P. 157–240.
382. Shiraishi, Y. Sensitized luminescence properties of dinuclear lanthanide macrocyclic complexes bearing a benzophenone antenna. / Y. Shiraishi, Y. Furubayashi, G. Nishimura, T. Hirai. // *J. of Luminescence.* – 2007. – V. 127. – P. 623–632.
383. Александров, Г.Г. Оптические и магнитные свойства комплекса диспрозия с бис(пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)метаном. / Г.Г. Александров, А.Н. Гусев, Ж.В. Доброхотова, И.Л. Еременко, Н.Н. Ефимов, В.Ф. Шульгин // *Известия высших учебных заведений, Химия и химическая технология.* – 2014. - Т. 57. - №. 6. - С. 19-22.
384. Gusev, A. N. Ln(III) complexes of a bis(5-pyridine-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl) methane ligand: synthesis, structure and fluorescent properties. / A. N. Gusev, M. Hasegawa, G.A. Nyschimenko, V.F. Shul'gin, W.Linert // *Dalton Transactions.* - 2013. – V. 42. - P. 6936 – 6943.
385. Zong, R. Eu(III) Complexes of Tetradentate Ligands Related to 2,9-Di(pyridin-2-yl)-1,10-phenanthroline and 2,2-Bi-1,10-phenanthroline. / R. Zong, G. Zhang, S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bunzli, and R. P. Thummel. - *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – P. 4657–4664.
386. Gerweck, L. E. Cellular pH Gradient in Tumor versus Normal Tissue: Potential Exploitation for the Treatment of Cancer. / L. E. Gerweck and K. Seetharaman. // *Cancer Res.* – 1996. – V. 56. – P. 1194-1198.
387. Zhang, X. pH-sensitive fluorescent sensors based on europium(III) complexes. / X. Zhang, Y. Jiao, X. Jing, H. Wu, G. He and C. Duan. // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40. – P. 2522–2527.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.
КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ ИССЛЕДОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

| Соединение | L21 | L13 | 1,2-(бисимино- пиколил)гидразин |
|--|--|--|--|
| Формула | $C_{13}H_{10}N_4$ | $C_{20}H_{15}N_5$ | $C_{24}H_{24}N_{12}$ |
| М г/моль | 222,25 | 325,37 | 1146,44 |
| Сингония | Моноклинная | Моноклинная | Орторомбическая |
| Пространственная группа | $C2/c$ | $P2_1/c$ | $P2_12_1$ |
| Параметры ячейки | | | |
| $a, \text{Å}$ | 21,713 (7) | 11,1828(16) | 13,2154(5) |
| $b, \text{Å}$ | 4,1548 (12) | 8,8266(13) | 9,4206(3) |
| $c, \text{Å}$ | 23,567 (7) | 16,647(2) | 19,5538(8) |
| β° | 96,374 (6) | 107,894(2) | |
| $V, \text{Å}^3$ | 2112,9 (11) | 1563,7 (4) | 2434,39(16) |
| Z | 8 | 4 | 4 |
| $\rho_{\text{выч.}}, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ | 1,397 | 1,382 | 1,311 |
| $\mu_{\text{Mo}}, \text{мм}^{-1}$ | 0,09 | 0,09 | 0,086 |
| F(000) | 928 | 680 | 1008 |
| Область θ , град | 2,4-29,5 | 2,6-31,1 | 2,08- 26,39 |
| Интервалы индексов | $-10 \leq h \leq 26,$ $-5 \leq k \leq 5,$ $-29 \leq l \leq 21$ | $-15 \leq h \leq 15,$ $-12 \leq k \leq 12,$ $-23 \leq l \leq 23$ | $-16 \leq h \leq 16,$ $-11 \leq k \leq 11,$ $-24 \leq l \leq 17$ |
| Число независимых отражений / отражений с $I > 2\sigma(I)$ | 4361/2125 | 18432/4761 | 2490/1808 |
| $R(I > 2\sigma(I))$ | $R_1 = 0,048;$ $wR_2 = 0,176$ | $R_1 = 0,049;$ $wR_2 = 0,139$ | $R_1 = 0,0392;$ $wR_2 = 0,0903$ |
| Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$ | 0,28/-0,31 | 0,40/-0,34 | 0,178/-0,20 |

| Соединение | $Zn_2(L1)_2 \cdot 0,5EtOH$ | $Zn_2(L1)_2 \cdot 2H_2O \cdot 2C_4H_8O_2$ | $Cu_2(L1)_2 \cdot 2H_2O \cdot 2C_4H_8O_2$ |
|--|--|--|--|
| Формула | $C_{41}H_{29}N_{10}O_{2,5}Zn_2$ | $C_{48}H_{46}N_{10}O_8Zn_2$ | $C_{48}H_{46}N_{10}O_8Cu_2$ |
| М г/моль | 832,48 | 1021,69 | 1017,02 |
| Сингония | Моноклинная | Моноклинная | Моноклинная |
| Пространственная группа | C2/c | C2/c | C2/c |
| Параметры ячейки | | | |
| $a, \text{Å}$ | 25,405(18) | 23,074(12) | 23,117(10) |
| $b, \text{Å}$ | 14,938(11) | 13,869(7) | 13,926(8) |
| $c, \text{Å}$ | 19,430(14) | 16,675(9) | 16,669(9) |
| β° | 7333,9(9) | 4637(4) | 119,445(7) |
| $V, \text{Å}^3$ | 96,006(10) | 119,664(8) | 4673(3) |
| Z | 8 | 4 | 8 |
| $\rho_{\text{выч.}}, \text{Г} \cdot \text{см}^{-3}$ | 1,464 | 1,464 | 1,441 |
| $\mu_{\text{Mo}}, \text{мм}^{-1}$ | 1,508 | 1,100 | 0,975 |
| F(000) | 3400 | 2112 | 2089 |
| Область θ , град | 1,58 - 30,09 | 1,79 - 31,39 | 1,79 - 31,39 |
| Интервалы индексов | $-35 \leq h \leq 35$ $-21 \leq k \leq 20$ $-27 \leq l \leq 26$ | $-32 \leq h \leq 32$ $-20 \leq k \leq 19$ $-24 \leq l \leq 24$ | $-32 \leq h \leq 32$ $-20 \leq k \leq 19$ $-24 \leq l \leq 24$ |
| Число независимых отражений / отражений с $I > 2\sigma(I)$ | 42520 / 10779 | 27774 / 7368 | 7836 / 4115 |
| $R(I > 2\sigma(I))$ | $R_1 = 0,04001,$ $wR_2 = 0,0988$ | $R_1 = 0,0961,$ $wR_2 = 0,1585$ | $R_1 = 0,187,$ $wR_2 = 0,059$ |
| Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$ | 0,668/ -0,292 | 0,744/ -0,739 | -0,53 / 0,94 |

| Соединение | ZnL3·Py CHCl₃ | ZnL13(OAc)₂· i-PrOH | Cd₂(H₂L1)₂(OAc)₄ ·3EtOH |
|--|--|--|---|
| Формула | C ₂₆ H ₁₉ Cl ₃ N ₆ OZn | C ₂₇ H ₂₉ N ₅ O ₅ Zn | C ₅₄ H ₆₀ Cd ₂ N ₁₀ O ₁₃ |
| М г/моль | 603,19 | 568,92 | 1281,92 |
| Сингония | Моноклинная | Триклинная | Моноклинная |
| Пространственная группа | P2(1)/n | $P\bar{1}$ | C2/c |
| Параметры ячейки | | | |
| a, Å | 8,839(14) | 9,593 (3) | 26,1536(10) |
| b, Å | 30,31(4) | 11,080 (4) | 21,4975(8) |
| c, Å | 11,760(11) | 13,106 (4) | 10,0212(4) |
| α ° | 3134,9(7) | 1334,1 (8) | 5588,6(4) |
| β ° | | 76,641 (6) | |
| γ ° | 95,782(2) | 84,847 (7) | 97,3050(10) |
| V, Å ³ | | 80,300 (7) | |
| Z | 4 | 2 | 4 |
| ρ _{выч.} , г·см ⁻³ | 1,278 | 1,416 | 1,524 |
| μ _{Mo} , мм ⁻¹ | 1,066 | 0,97 | 8,33 |
| F(000) | 1224 | 592 | 2616 |
| Область θ, град | 3,64 – 25,03 | 1,6 - 27,8 | 1,23 - 30,61 |
| Интервалы индексов | -10 ≤ h ≤ 10 -36 ≤ k ≤ 36 -13 ≤ l ≤ 13 | -12 ≤ h ≤ 10 -14 ≤ k ≤ 14 -13 ≤ l ≤ 16 | 37 < h < 33, -30 < k < 30, -14 < l < 11 |
| Число независимых отражений / отражений с I > 2σ(I) | 20422 / 5360 | 9264 / 6194 | 22493/ 8343 |
| R(I > 2σ(I)) | R ₁ = 0,0648, wR ₂ = 0,1580 | R ₁ = 0,0507 wR ₂ = 0,1199 | R ₁ = 0,0471 wR ₂ = 0,1441 |
| Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³ | 0,907/ -0,403 | 0,51 / -0,54 | 1,813 / -1,203 |

| Соединение | Ag(L13)₂NO₃ | 2-(2'-пиридил)-1,4-дигидро-5Н-1,3,4-бензотриазепин-5-он | Eu(Dbм)₃L13 |
|---|--|--|---|
| Формула | C ₄₀ H ₃₂ AgN ₁₁ O ₃ | C ₁₃ H ₁₀ N ₄ O | C ₆₅ H ₄₈ N ₅ O ₆ Eu |
| М г/моль | 822.64 | 238.25 | 1147.04 |
| Сингония | Триклинная | Моноклинная | Орторомбическая |
| Пространственная группа | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |
| Параметры ячейки | | | |
| <i>a</i> , Å | 9,8983(7) | 11,9763(11) | 9,8068 (7) |
| <i>b</i> , Å | 13,3266(9) | 5,4108(5) | 20,5296 (14) |
| <i>c</i> , Å | 15,2977(11) | 16,8193(15) | 25,6358 (17) |
| <i>α</i> ° | 66,6560(10) | | |
| <i>β</i> ° | 80,0810(10) | 96,933(2) | |
| <i>γ</i> ° | 70,0510(10) | | |
| <i>V</i> , Å ³ | 1740,0(2) | 1081,94(17) | 5161,2 (6) |
| <i>Z</i> | 2 | 4 | 4 |
| $\rho_{\text{выч.}}$, Г·см ⁻³ | 1,570 | 1,463 | 1,476 |
| μ_{Mo} , мм ⁻¹ | 63,8 | 9,9 | 1,28 |
| F(000) | 840 | 496 | 2336 |
| Область θ , град | 1,45 - 28,44 | 1,98 - 30,62 | 2,2–19,6 |
| Интервалы индексов | 13 < <i>h</i> < 13, -17 < <i>k</i> < 17, -20 < <i>l</i> < 20 | -17 < <i>h</i> < 17, -7 < <i>k</i> < 7, -24 < <i>l</i> < 21 | -12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -26 ≤ <i>k</i> ≤ 26, -33 ≤ <i>l</i> ≤ 33 |
| Число независимых отражений / отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) | 18469/8728 | 8288/3299 | 11936/7558 |
| <i>R</i> (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | <i>R</i> ₁ = 0,0432, <i>wR</i> ₂ = 0,1287 | <i>R</i> ₁ = 0,0524, <i>wR</i> ₂ = 0,1267 | <i>R</i> ₁ = 0,048; <i>wR</i> ₂ = 0,109 |
| Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³ | 2,945/-0,926 | 0,342/-0,309 | -1,30/1,01 |

| Соединение | Sm(Dbm)₃L13 | Sm(acac)₃L13 | Tb(acac)₃L13 |
|--|--|---|---|
| Формула | C ₆₅ H ₄₉ N ₅ O ₆ Sm | C ₇₀ H ₇₂ N ₁₀ O ₁₂ Sm ₂ | C ₇₀ H ₇₂ N ₁₀ O ₁₂ Tb ₂ |
| М г/моль | 1146,44 | 1546,08 | 1563,22 |
| Сингония | орторомбическая | тригональная | тригональная |
| Пространственная группа | <i>P2₁2₁2₁</i> | <i>R$\bar{3}$</i> | <i>R$\bar{3}$</i> |
| Параметры ячейки | | | |
| a, Å | 9,7971 (8) | 29,227(3) | 29,4754(16) |
| b, Å | 20,4870 (18) | | |
| c, Å | 25,634 (2) | 28,706(3) | 28,6895(19) |
| α ° | | | |
| β ° | | 120 | 120 |
| γ ° | | | |
| V, Å ³ | 5145,0 (8) | 21586,0(18) | 21236(3) |
| Z | 4 | 9 | 9 |
| $\rho_{\text{выч.}}$, Г·см ⁻³ | 1,480 | 1,088 | 1,082 |
| μ_{Mo} , мм ⁻¹ | 1,20 | 1,28 | 1,51 |
| F(000) | 2336 | 7038 | 7092 |
| Область θ , град | 2,2–23,1 | 1,6 – 26,4 | 1,6 – 26,4 |
| Интервалы индексов | -11 ≤ h ≤ 12, -26 ≤ k ≤ 9, -33 ≤ l ≤ 23 | -36 < h < 36 -36 < k < 36 -35 < l < 35 | -36 < h < 36 -36 < k < 36 -35 < l < 35 |
| Число независимых отражений / отражений с I > 2σ(I) | 20996/11549 | 9556 / 4648 | 9816 / 6759 |
| R(I > 2σ(I)) | R ₁ = 0,043; wR ₂ = 0,112 | R ₁ = 0,068, wR ₂ = 0,211 | R ₁ = 0,081, wR ₂ = 0,225 |
| Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³ | 0,54/-0,88 | 1,73 / -0,76 | 2,10 / -2,44 |

| Соединение | [Cu ₂ (H ₂ L24)(HL24)] (ClO ₄) ₄ ·CH ₃ CN | [Cu ₂ (H ₂ L26) ₂](ClO ₄) ₄ · 4H ₂ O | [Mn ₂ (H ₂ L26) ₂](ClO ₄) ₄ · 2H ₂ O |
|--|--|---|---|
| Формула | C ₃₂ H ₃₃ Cl ₃ Cu ₂ N ₁₇ O ₁₇ | C ₃₄ H ₄₈ Cl ₄ Cu ₂ N ₁₆ O ₂₄ | C ₄₀ H ₅₆ Cl ₄ Mn ₂ N ₁₆ O ₂₂ |
| М г/моль | 1161,18 | 1333,76 | 1364,69 |
| Сингония | Орторомбическая | Триклинная | Триклинная |
| Пространственная группа | <i>Ccca</i> | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>P</i> $\bar{1}$ |
| Параметры ячейки | | | |
| a, Å | 18,643(5) | 10,0432(9) | 10,3141(12) |
| b, Å | 25,135(5) | 11,2908(10) | 11,2341(13) |
| c, Å | 19,003(5) | 12,8540(12) | 13,2681(15) |
| α ° | | 104,830(1) | 101,011(3) |
| β ° | | 105,047(1) | 105,451(2) |
| γ ° | | 97,013(1) | 98,197(2) |
| V, Å ³ | 8905(4) | 1332,7(2) | 1423,8(3) |
| Z | 8 | 1 | 1 |
| ρ _{выч.} , г·см ⁻³ | 1,732 | 1,662 | 1,592 |
| μ _{Mo} , мм ⁻¹ | 1,228 | 1,10 | 0,72 |
| F(000) | 4712 | 682 | 702 |
| Область θ, град | 1,73-25,50 | 2,6-27,2 | 2,2-21,1 |
| Интервалы индексов | -21 ≤ h ≤ 22, -24 ≤ k ≤ 30, -21 ≤ l ≤ 30 | -13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16 | -12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16 |
| Число независимых отражений / отражений с I > 2σ(I) | 4142/2540 | 6082/5041 | 5921/3079 |
| R(I > 2σ(I)) | R ₁ = 0,0653 wR ₂ = 0,1668 | R ₁ = 0,082 wR ₂ = 0,230 | R ₁ = 0,085 wR ₂ = 0,243 |
| Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³ | 1,223/-1,133 | 4,47/-1,00 | 1,01/-0,49 |

| Соединение | $[\text{Dy}_4(\text{HL23})_2(\text{L23})_4(\text{NO}_3)_4](\text{NO}_3)_4$ $4\text{CH}_3\text{OH}$ | $[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{L24})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | $[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{L25})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
|--|---|---|---|
| Формула | $\text{C}_{88}\text{H}_{80}\text{Dy}_4\text{N}_{56}\text{O}_{40}$ | $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{N}_{22}\text{Nd}_2\text{O}_{30}$ | $\text{C}_{32}\text{H}_{51}\text{Dy}_2\text{N}_{22}\text{O}_{31}$ |
| М г/моль | 3212,08 | 1485,38 | 1564,95 |
| Сингония | Тетрагональная | Триклинная | Орторомбическая |
| Пространственная группа | $I\bar{4}$ | $P\bar{1}$ | $Ccc2$ |
| Параметры ячейки | | | |
| a, Å | 19,2940(11) | 10,9873(13) | 14,970(3) |
| b, Å | | 14,1294(17) | 16,580(3) |
| c, Å | 15,5183(9) | 19,311(2) | 22,560(5) |
| α° | | 99,312(2) | |
| β° | | 105,525(2) | |
| γ° | | 108,999(2) | |
| V, Å ³ | 5776,8(5) | 2627,2(6) | 5599,5(19) |
| Z | 2 | 2 | 4 |
| $\rho_{\text{выч.}}$, Г·см ⁻³ | 1,847 | 1,878 | 1,856 |
| μ_{Mo} , мм ⁻¹ | 2,67 | 2,07 | 2,760 |
| F(000) | 3168 | 1484 | 3108 |
| Область θ , град | 1,5-30,5 | 2,2-22,9 | 2,04-30,52 |
| Интервалы индексов | $-21 \leq h \leq 27,$ $-26 \leq k \leq 26,$ $-11 \leq l \leq 22$ | $-13 \leq h \leq 13,$ $-17 \leq k \leq 17,$ $-24 \leq l \leq 21$ | $-21 \leq h \leq 14,$ $-23 \leq k \leq 21,$ $-30 \leq l \leq 30$ |
| Число независимых отражений / отражений с $I > 2\sigma(I)$ | 8585/6223 | 10558/6544 | 7773/7154 |
| R($I > 2\sigma(I)$) | $R_1 = 0,043$ $wR_2 = 0,154$ | $R_I = 0,079$ $wR_2 = 0,233$ | $R_I = 0,0324$ $wR_2 = 0,0832$ |
| Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³ | 2,84/-1,57 | 5,08 /-2,82 | 1,635/ -1,324 |

| Соединение | [Cu ₄ (H ₂ L27) ₄](ClO ₄) ₈ · 5H ₂ O·CH ₃ OH | [Cu(H ₂ L29)Cl]Cl·H ₂ O | [Cu(H ₂ L30)Cl]Cl· 2,5H ₂ O |
|--|--|--|---|
| Формула | C ₆₁ H ₆₂ Cl ₈ Cu ₄ N ₃₂ O ₃₈ | C ₆₈ H ₆₉ Cl ₈ Cu ₄ N ₃₂ O ₃ | C ₁₈ H ₂₃ Cl ₂ CuN ₈ O ₂ |
| М г/моль | 2389,19 | 1920,31 | 1051,77 |
| Сингония | Моноклинная | Триклинная | Моноклинная |
| Пространственная группа | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> $\bar{1}$ | Cc |
| Параметры ячейки | | | |
| a, Å | 17,7867(13) | 9,6933 (8) | 20,907(2) |
| b, Å | 26,4574(18) | 21,0519 (18) | 8,7394(8) |
| c, Å | 19,7560(13) | 22,3646 (19) | 24,795(2) |
| α ° | 98,5580 | 70,4200 (10) | |
| β ° | | 88,867(2) | 95,685(2) |
| γ ° | 9193,5(11) | 89,447(2) | |
| V, Å ³ | 4 | 4299,0 (6) | 4508,2(7) |
| Z | | 2 | 4 |
| ρ _{выч.} , Г·см ⁻³ | 1,726 | 1,483 | 1,550 |
| μ _{Mo} , мм ⁻¹ | 1,25 | 1,29 | 1,24 |
| F(000) | 4832 | 1954 | 2160 |
| Область θ, град | 2,3–22,3 | 2,9–21,7 | 2,63–29,26 |
| Интервалы индексов | -23 ≤ h ≤ 23, -24 ≤ k ≤ 30, -25 ≤ l ≤ 20 | -11 ≤ h ≤ 11, -25 ≤ k ≤ 24, -23 ≤ l ≤ 26 | -28 ≤ h ≤ 28, -11 ≤ k ≤ 12, -34 ≤ l ≤ 33 |
| Число независимых отражений / отражений с I > 2σ(I) | 21065/12420 | 15216/5404 | 11846/10601 |
| R(I > 2σ(I)) | R ₁ = 0,079 wR ₂ = 0,240 | R ₁ = 0,068 wR ₂ = 0,166 | R ₁ = 0,0326 wR ₂ = 0,790 |
| Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³ | 3,57/-3,29 | 1,80/-0,63 | 0,471/-0,261 |

| Соединение | [Cu(H ₂ L28)](ClO ₄) ₂ | [Cu ₃ (L27) ₂ (H ₂ O) ₃] (ClO ₄) ₂ ·H ₂ O | [Cu ₂ (HL29) ₂] (ClO ₄) ₂ ·H ₂ O |
|--|---|---|--|
| Формула | C ₁₆ H ₁₄ Cl ₂ CuN ₈ O ₈ | C ₃₀ H ₃₀ Cl ₂ Cu ₃ N ₁₆ O ₁₂ | C ₃₄ H ₃₂ Cl ₂ Cu ₂ N ₁₆ O ₉ |
| М г/моль | 580,86 | 1068,22 | 1006,74 |
| Сингония | Моноклинная | Моноклинная | Триклинная |
| Пространственная группа | P2 ₁ /n | P2 ₁ /m | P $\bar{1}$ |
| Параметры ячейки | | | |
| a, Å | 13,0939(12) | 7,5521(13) | 11,1178(3) |
| b, Å | 11,6687(7) | 18,127 (3) | 13,3569(3) |
| c, Å | 14,5255(10) | 14,725 (3) | 16,0478(3) |
| α ° | | | 76,917(2) |
| β ° | 112,840(9) | 99,004(3) | 75,935(2) |
| γ ° | | | 85,931(2) |
| V, Å ³ | 2045,3(3) | 1991,1(6) | 2251,32(9) |
| Z | 3 | 2 | 2 |
| ρ _{выч.} , Г·см ⁻³ | 1,886 | 1,804 | 1,485 |
| μ _{Mo} , мм ⁻¹ | 1,397 | 1,80 | 1,131 |
| F(000) | 1172 | 1078 | 1024 |
| Область θ, град | 3,04-25,00 | 2,65-21,32 | 2,99-25,00 |
| Интервалы индексов | -15 ≤ h ≤ 15, -11 ≤ k ≤ 13, -10 ≤ l ≤ 17 | -9 ≤ h ≤ 9, -23 ≤ k ≤ 23, -19 ≤ l ≤ 19 | -13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 16 |
| Число независимых отражений / отражений с I > 2σ(I) | 1773/1515 | 4757/2884 | 7755/5597 |
| R(I > 2σ(I)) | R ₁ = 0,0272 wR ₂ = 0,732 | R ₁ = 0,0718 wR ₂ = 0,1770 | R ₁ = 0,0464 wR ₂ = 0,1316 |
| Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³ | 0,395/-0,350 | 2,688/-1,361 | 1,460/-0,722 |

| Соединение | [Cu₂(HL29)₂] (ClO₄)₂·2H₂O | [Cu₂(HL29)₂] (ClO₄)₂·3H₂O | [Cu₂(HL29)(L29) Cu(teta)](ClO₄)₃·2H₂O |
|--|---|---|---|
| Формула | C ₃₄ H ₃₄ Cl ₂ Cu ₂ N ₁₆ O ₁₀ | C ₃₄ H ₃₆ Cl ₂ Cu ₂ N ₁₆ O ₁₁ | C ₄₀ H ₅₀ Cl ₃ Cu ₃ N ₂₀ O ₁₄ |
| М г/моль | 1024,75 | 1042,77 | 1332,98 |
| Сингония | Моноклинная | Моноклинная | Моноклинная |
| Пространственная группа | <i>C2/c</i> | <i>C2/c</i> | <i>P2₁/c</i> |
| Параметры ячейки | | | |
| a, Å | 22,2091 (17) | 22,4621(14) | 15,662(3) |
| b, Å | 20,9808 (17) | 20,9744(13) | 22,852(4) |
| c, Å | 19,0829 (16) | 19,1053(12) | 15,481(3) |
| α ° | | | |
| β ° | 104,2400 (10) | 104,699(1) | 107,791(4) |
| γ ° | | | |
| V, Å ³ | 8618,7 (12) | 8706,5(9) | 5275,6(16) |
| Z | 8 | 8 | 4 |
| ρ _{выч.} , г·см ⁻³ | 1,579 | 1,591 | 1,678 |
| μ _{Mo} , мм ⁻¹ | 1,185 | 1,18 | 1,434 |
| F(000) | 4176 | 4256 | 2724 |
| Область θ, град | 2,20-22,06 | 2,2-26,0 | 2,76-16,26 |
| Интервалы индексов | -28 ≤ h ≤ 21, -27 ≤ k ≤ 26, -23 ≤ l ≤ 24 | -29 ≤ h ≤ 29 -27 ≤ k ≤ 23 -24 ≤ l ≤ 21 | -19 ≤ h ≤ 17 -28 ≤ k ≤ 28 -19 ≤ l ≤ 17 |
| Число независимых отражений / отражений с I > 2σ(I) | 9909/5504 | 9931/5672 | 11099/3900 |
| R(I > 2σ(I)) | R ₁ = 0,0745 wR ₂ = 0,1837 | R ₁ = 0,059 wR ₂ = 0,187 | R ₁ = 0,0794 wR ₂ = 0,1652 |
| Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³ | 1,534/-1,123 | 0,94/-0,53 | 1,868 /-0,872 |

| Соединение | H₂L29 | H₂L30 | [Cu₂Ox(H₂L29)₂](ClO₄)₂· 2CH₃OH·2H₂O |
|--|---|--|---|
| Формула | C ₁₇ H ₁₆ N ₈ | C ₁₈ H ₁₈ N ₈ | C ₄₀ H ₄₈ Cl ₂ Cu ₂ N ₁₆ O ₁₆ |
| М г/моль | 331,37 | 346,39 | 1206,94 |
| Сингония | орторомбическая | моноклинная | моноклинная |
| Пространственная группа | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 | <i>P</i> 12 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| Параметры ячейки | | | |
| a, Å | 12,150(2) | 9,543(6) | 12,411(3) |
| b, Å | 15,520(3) | 10,017(5) | 15,274(3) |
| c, Å | 8,470(17) | 9,650(5) | 16,177(3) |
| α ° | | | 90,0 |
| β ° | | 117,012(13) | 128,84(2) |
| γ ° | | | 90,0 |
| V, Å ³ | 1597,2(6) | 821,8(8) | 2388,5(12) |
| Z | 4 | 2 | 2 |
| ρ _{выч.} , г·см ⁻³ | 1,371 | 1,400 | 1,677 |
| μ _{мо.} , мм ⁻¹ | 0,090 | 0,091 | 1,089 |
| F(000) | 346 | 364 | 1230 |
| Область θ, град | 2,62-21,33 | 2,40-26,00 | 2,11-30,14 |
| Интервалы индексов | -14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 18, -5 ≤ l ≤ 4 | -11 ≤ h ≤ 11 -12 ≤ k ≤ 12 -11 ≤ l ≤ 11 | -11 ≤ h ≤ 12 -18 ≤ k ≤ 18 -18 ≤ l ≤ 19 |
| Число независимых отражений / отражений с I > 2σ(I) | 1481/1028 | 1621/1588 | 4082/3894 |
| R(I > 2σ(I)) | R ₁ = 0,0594 wR ₂ = 0,1143 | R ₁ = 0,0364 wR ₂ = 0,095 | R ₁ = 0,0579 wR ₂ = 0,1515 |
| Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³ | 0,248/-0,238 | 0,24/-0,18 | 1,285/-1,387 |

| Соединение | $[\text{Fe}_2\text{Ox}(\text{H}_2\text{L29})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeOH}$ | $\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L29})_2\text{Ox}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeOH}$ | $[\text{Fe}_2\text{Ox}(\text{H}_2\text{L30})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ |
|--|--|---|---|
| Формула | $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{F}_8\text{Fe}_2\text{N}_{16}\text{O}_8$ | $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_{16}\text{Ni}_2\text{O}_{16}$ | $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{F}_8\text{Fe}_2\text{N}_{16}\text{O}_{10}$ |
| М г/моль | 1166,21 | 1150,90 | 1254,32 |
| Сингония | Моноклинная | Моноклинная | Моноклинная |
| Пространственная группа | $P 2_1/c$ | $P 2_1/c$ | $P 2_1/c$ |
| Параметры ячейки | | | |
| a, Å | 12,445(5) | 12,369(5) | 14,527(5) |
| b, Å | 15,122(5) | 15,238(5) | 12,915(5) |
| c, Å | 16,263(5) | 16,135(5) | 18,114(4) |
| α° | | | |
| β° | 128,124(19) | 128,41(2) | 125,778(18) |
| γ° | | | |
| V, Å ³ | 2407,69 | 2382,96 | 2757,15 |
| Z | 2 | 2 | 2 |
| $\rho_{\text{выч.}}, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ | 1,606 | 1,601 | 1,511 |
| $\mu_{\text{Mo}}, \text{мм}^{-1}$ | 0,703 | 0,988 | 0,623 |
| F(000) | 1192 | 1144 | 1292 |
| Область θ , град | 3,13-25,00 | 3,12-33,26 | 3,15-25,00 |
| Интервалы индексов | $-14 \leq h \leq 12,$ $-17 \leq k \leq 17,$ $-19 \leq l \leq 19$ | $-18 \leq h \leq 18$ $-22 \leq k \leq 22$ $-23 \leq l \leq 24$ | $-14 \leq h \leq 17$ $-15 \leq k \leq 15$ $-21 \leq l \leq 18$ |
| Число независимых отражений / отражений с $I > 2\sigma(I)$ | 4239/3174 | 8540/5220 | 4846/3826 |
| $R(I > 2\sigma(I))$ | $R_1 = 0,0583$ $wR_2 = 0,1572$ | $R_1 = 0,0644$ $wR_2 = 0,1974$ | $R_1 = 0,0342$ $wR_2 = 0,856$ |
| Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³ | 1,289/-1,392 | 1,290/-1,564 | 0,674/-0,596 |

| Соединение | [Co₂Ox(H₂L30)₂](BF₄)₂ 2H₂O·2C₃H₆O | Ni₂(H₂L30)₂Ox(ClO₄)₂· 2H₂O·2C₃H₆O | [Cu₂(HL31)₂](ClO₄)₂· 3H₂O |
|--|--|--|---|
| Формула | C ₄₄ H ₅₆ B ₂ Co ₂ F ₈ N ₁₆ O ₁₀ | C ₄₄ H ₅₆ Cl ₂ N ₁₆ Ni ₂ O ₁₈ | C ₃₀ H ₂₆ Cl ₂ Cu ₂ N ₂₀ O ₁₁ |
| М г/моль | 1260,49 | 1285,37 | 1040,72 |
| Сингония | Моноклинная | Моноклинная | Моноклинная |
| Пространственная группа | P 2 ₁ /c | P 2 ₁ /c | C2/c |
| Параметры ячейки | | | |
| a, Å | 14,538(5) | 14,649(5) | 22,3403(19) |
| b, Å | 12,883(5) | 12,745(5) | 20,7782(17) |
| c, Å | 18,054(4) | 17,960(4) | 18,9386(16) |
| α ° | | | |
| β ° | 125,500(18) | 125,061(18) | 104,810(2) |
| γ ° | | | |
| V, Å ³ | 2752,84 | 2744,7 | 8499,1(12) |
| Z | 2 | 2 | 2 |
| ρ _{выч.} , г·см ⁻³ | 1,521 | 1,555 | 1,627 |
| μ _{Mo} , мм ⁻¹ | 0,699 | 0,870 | 1,207 |
| F(000) | 1296 | 1332 | 4208 |
| Область θ, град | 3,16-25,00 | 3,17-25,00 | 2,40-22,12 |
| Интервалы индексов | -17 ≤ h ≤ 17, -11 ≤ k ≤ 15, -21 ≤ l ≤ 21 | -16 ≤ h ≤ 12 -15 ≤ k ≤ 11 -21 ≤ l ≤ 21 | -28 ≤ h ≤ 28 -26 ≤ k ≤ 26 -23 ≤ l ≤ 23 |
| Число независимых отражений / отражений с I > 2σ(I) | 4835/4106 | 4380/3236 | 8802/4088 |
| R(I > 2σ(I)) | R ₁ = 0,0278 wR ₂ = 0,726 | R ₁ = 0,0474 wR ₂ = 0,1226 | R ₁ = 0,0883 wR ₂ = 0,2240 |
| Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³ | 0,713/-0,577 | 0,647/-0,616 | 1,212/-0,532 |

| Соединение | [Cu ₂ (HL31) ₂ Cl ₄ (H ₂ O) ₂ CuCl ₂ ·H ₂ O | [Cu ₂ (HL31) ₂ (NO ₃) ₂ (NO ₃) | [Nd(DBM) ₂ HL27·EtOH] EtOH |
|--|---|--|---|
| Формула | C ₁₅ H ₁₆ Cl ₄ Cu _{2.5} N ₁₀ O ₂ | C ₁₅ H ₁₂ CuN ₁₂ O ₆ | C ₄₉ H ₄₅ N ₈ NdO ₆ |
| М г/моль | 669,03 | 519,91 | 986,17 |
| Сингония | Моноклинная | Моноклинная | Триклинная |
| Пространственная группа | P 2 ₁ /n | P 2 ₁ /n | P $\bar{1}$ |
| Параметры ячейки | | | |
| a, Å | 7,5669(2) | 13,1253(16) | 10,2004 (9) |
| b, Å | 14,5830(4) | 11,1559(14) | 11,3809 (10) |
| c, Å | 21,8696(6) | 13,9741(17) | 20,9173 (18) |
| α ° | | | 102,133 (1) |
| β ° | 97,523(2) | 103,549(2) | 103,568 (1) |
| γ ° | | | 100,306 (2) |
| V, Å ³ | 2392,50(11) | 1989,2(4) | 2240,3 (3) |
| Z | 4 | 4 | 2 |
| $\rho_{\text{выч.}}$, Г·см ⁻³ | 1,857 | 1,736 | 1,462 |
| μ_{Mo} , мм ⁻¹ | 2,693 | 1,164 | 1,218 |
| F(000) | 1330 | 1052 | 1006 |
| Область θ , град | 1,68-28,29 | 2,36-2,46 | 2,41 – 29,61 |
| Интервалы индексов | -8 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 19, -29 ≤ l ≤ 27 | -18 ≤ h ≤ 17 -15 ≤ k ≤ 15 -19 ≤ l ≤ 19 | -13 ≤ h ≤ 13 -15 ≤ k ≤ 15 -27 ≤ l ≤ 27 |
| Число независимых отражений / отражений с I > 2σ(I) | 5909/3443 | 5966/4586 | 23595/11029 |
| R(I > 2σ(I)) | R ₁ = 0,0554 wR ₂ = 0,952 | R ₁ = 0,0388 wR ₂ = 0,1180 | R ₁ = 0,053 wR ₂ = 0,136 |
| Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³ | 0,821/-0,726 | 0,822/-0,602 | 1,339 / -1,130 |

| Соединение | Eu(DBM)₂HL27 | Eu(DBM)₂HL29· 2C₆H₆ | [Tb(Acac)₂H₂L29] Cl·C₆H₁₂ |
|---|---|---|--|
| Формула | C ₄₅ H ₃₅ EuN ₈ O ₅ | C ₅₉ H ₄₉ EuN ₈ O ₄ | C ₃₉ H ₄₄ TbO ₄ N ₈ Cl |
| М г/моль | 919,77 | 1086,02 | 946,72 |
| Сингония | Моноклинная | Моноклинная | Триклинная |
| Пространственная группа | <i>P2₁</i> | <i>P2₁/n</i> | <i>P$\bar{1}$</i> |
| Параметры ячейки | | | |
| a, Å | 17,7492(12) | 13,9209 (9) | 9,229(5) |
| b, Å | 9,3136(6) | 23,7242 (16) | 13,790(11) |
| c, Å | 25,0966(16) | 15,9702 (11) | 14,984(9) |
| α ° | | | 86,64(5) |
| β ° | 90,891(2) | 96,059 (2) | 72,50(4) |
| γ ° | | | 88,62(5) |
| V, Å ³ | 4148,19 | 5244,9 (6) | 1816(2) |
| Z | 4 | 4 | 2 |
| ρ _{выч.} , г·см ⁻³ | 1,473 | 1,375 | 1,518 |
| μ _{Mo} , мм ⁻¹ | 1,568 | 1,25 | 2,066 |
| F(000) | 1856 | 2216 | 844,00 |
| Область θ _{max} , град | 1,97–26,77 | 2,1–25,0 | 2,74 – 25,99 |
| Интервалы индексов | -18 ≤ h ≤ 22, -11 ≤ k ≤ 11, -30 ≤ l ≤ 31 | -15 ≤ h ≤ 16, -28 ≤ k ≤ 28, -19 ≤ l ≤ 17 | -11 ≤ h ≤ 11, -17 ≤ k ≤ 17, -18 ≤ l ≤ 18 |
| Число независимых отражений / отражений с I > 2σ(I) | 16462/14020 | 9074/3292 | 41519 / 7118 |
| R(I > 2σ(I)) | R ₁ = 0,0647; wR ₂ = 0,1532 | R ₁ = 0,070; wR ₂ = 0,149 | R ₁ = 0,0433; wR ₂ = 0,1074 |
| Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³ | -2,319/2,684 | 1,73/-1,82 | - 1,21 / 2,59 |

| Соединение | [Tb(Асас) ₂ Н ₂ Л29]Cl· 2EtOH·4H ₂ O | Eu(HL27)(L27)(H ₂ O)· 6H ₂ O | [Nd(HL27)(L27)(H ₂ O)]· 6H ₂ O |
|--|--|--|--|
| Формула | C ₃₁ H ₄₀ ClLaN ₈ O ₁₀ | C ₃₀ H ₃₅ N ₁₆ EuO ₇ | C ₃₀ H ₃₅ N ₁₆ NdO ₇ |
| М г/моль | 859,07 | 880,69 | 868,92 |
| Сингония | Триклинная | Моноклинная | Моноклинная |
| Пространственная группа | P $\bar{1}$ | C2/c | C2/c |
| Параметры ячейки | | | |
| a, Å | 11,450(2) | 11,5637(9) | 11,5441(3) |
| b, Å | 14,281(4) | 23,6249(18) | 23,7400(6) |
| c, Å | 14,619(5) | 27,114(2) | 27,0161(6) |
| α ° | 62,317(5) | | |
| β ° | 84,297(4) | 94,0100(10) | 93,9660(10) |
| γ ° | 66,374(3) | | |
| V, Å ³ | 1928,1(9) | 7389,3(10) | 7386,2(3) |
| Z | 2 | 8 | 8 |
| ρ _{выч.} , Г·см ⁻³ | 1,480 | 1,583 | 1,563 |
| μ _{Мо.} , мм ⁻¹ | 1,24 | 1,765 | 1,473 |
| F(000) | 872 | 3552 | 3488 |
| Область θ _{max} , град | 2,2-27,6 | 2,29-27,02 | 1,72 – 30,66 |
| Интервалы индексов | -14 ≤ h ≤ 14, -18 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 19 | -16 ≤ h ≤ 13, -33 ≤ k ≤ 33, -38 ≤ l ≤ 37 | -16 ≤ h ≤ 15, -28 ≤ k ≤ 34, -36 ≤ l ≤ 38 |
| Число независимых отражений / отражений с I > 2σ(I) | 8760/7185 | 11121/8670 | 10459 / 8660 |
| R(I > 2σ(I)) | R ₁ = 0,060 wR ₂ = 0,169 | R ₁ = 0,0442 wR ₂ = 0,1395 | R ₁ = 0,0457; wR ₂ = 0,1495 |
| Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³ | 1,21/-0,78 | 3,130/-1,041 | -0,902 / 1,527 |

| Соединение | Dy(HL27)(L27)(H₂O)] ·6H₂O | [Tb₄(HL23)₂(L23)₄ (NO₃)₄](NO₃)₄ 4CH₃OH | [Co₄(H₂L27)₄(H₂O)₄] (NO₃)₈ C₂H₅OH 6H₂O |
|--|--|---|---|
| Формула | C ₃₀ H ₃₇ DyN ₁₆ O ₇ | C ₈₄ H ₈₀ N ₅₆ O ₄₀ Tb ₄ | C ₆₂ H ₆₆ Co ₄ N ₄₀ O ₃₅ |
| М г/моль | 896,26 | 3149,72 | 2167,27 |
| Сингония | Моноклинная | Тетрагональная | Моноклинная |
| Пространственная группа | C2/c | $I\bar{4}$ | P2 ₁ /c |
| Параметры ячейки | | | |
| a, Å | 11,7647(6) | 19,3156(15) | 17,0128 (10) |
| b, Å | 23,6339(12) | | 28,7267(17) |
| c, Å | 27,0105(13) | 15,5265(12) | 19,2188(11) |
| α ° | | | |
| β ° | 94,7628(7) | | 107,756(1) |
| γ ° | | | |
| V, Å ³ | 7484,2(6) | 5792,8(8) | 8945,2(9) |
| Z | 8 | 2 | 4 |
| ρ _{выч.} , Г·см ⁻³ | 1,591 | 1,806 | 1,609 |
| μ _{Мо} , мм ⁻¹ | 2,064 | 2,52 | 0,84 |
| F(000) | 3608 | 3122 | 4428 |
| Область θ _{max} , град | 2,29-27,71 | 2,6-25,6° | 2,3-21,4 |
| Интервалы индексов | -15 ≤ h ≤ 15, -30 ≤ k ≤ 30, -35 ≤ l ≤ 35 | -20 ≤ h ≤ 21, -10 ≤ k ≤ 25, -20 ≤ l ≤ 19 | -21 ≤ h ≤ 20, -35 ≤ k ≤ 35, -22 ≤ l ≤ 24 |
| Число независимых отражений / отражений с I > 2σ(I) | 8897/7273 | 6752/4685 | 18175/7813 |
| R(I > 2σ(I)) | R _I = 0,0393 wR ₂ = 0,1177 | R ₁ = 0,051 wR ₂ = 0,165 | R ₁ = 0,096 wR ₂ = 0,282 |
| Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³ | 0,985/-0,696 | 1,57/-1,48 | 1,8/-0,93 |

| | |
|--|--|
| Соединение | [Cu₂(HL29)Cl₃] H₂O |
| Формула | C ₁₇ H ₁₇ Cl ₃ Cu ₂ N ₈ O |
| М г/моль | 582,82 |
| Сингония | Моноклинная |
| Пространственная группа | <i>P2₁/n</i> |
| Параметры ячейки | |
| a, Å | 7,8760(5) |
| b, Å | 16,0268(9) |
| c, Å | 16,8937(10) |
| α ° | |
| β ° | 98,738(1) |
| γ ° | |
| V, Å ³ | 2107,7(2) |
| Z | 4 |
| ρ _{выч.} , г·см ⁻³ | 1,837 |
| μ _{Mo} , мм ⁻¹ | 2,43 |
| F(000) | 1168 |
| Область θ _{max} , град | 2,4–28,4 |
| Интервалы индексов | 10 ≤ h ≤ 10, -21 ≤ k ≤ 15, -22 ≤ l ≤ 23 |
| Число независимых отражений / отражений с I > 2σ(I) | 5505/4441 |
| R(I > 2σ(I)) | R _I = 0,031 wR ₂ = 0,096 |
| Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³ | 0,52/-0,34 |

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.

ДАННЫЕ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ
СИНТЕЗИРОВАННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Zn₂(L1)₂·0,5EtOH (K1). Для C₄₁H₂₉N₁₀O_{2,5}Zn₂ вычислено, %: Zn - 15,59; N - 16,66. Найдено, %: Zn - 15,62; N - 16,36. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 1610 - ν (C=N_{Шифф}), 1593, 1533, 1457, 1444, 1330 (C_{аром}-O), 1147, 800, 752.

ZnL2·EtOH (K2) Для C₂₂H₂₁N₅O₂Zn вычислено, %: Zn - 14,47; N - 15,48. Найдено, %: Zn - 14,09; N - 15,71. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 1614 - ν (C=N_{Шифф}), 1577, 1535, 1467, 1444, 1321 (C_{аром}-O), 1153, 754.

ZnL3·EtOH (K3) Для C₂₂H₂₁N₅O₂Zn вычислено, %: Zn - 14,47; N - 15,48. Найдено, %: Zn - 14,11; N - 15,31. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 1612 - ν (C=N_{Шифф}), 1588, 1511, 1459, 1413, 1398, 1350 (C_{аром}-O), 1185, 751.

Zn₂(L4)₂·2EtOH (K4) Для C₄₆H₄₂N₁₀O₄Zn₂ вычислено: Zn - 14,10; N - 15,07. Найдено: Zn - 14,22; N - 15,14. ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 1608 - ν (C=N_{Шифф}), 1534, 1462, 1444, 1378, 1324, 1146, 754.

Zn₂(L5)₂·EtOH (K5) Для C₄₂H₃₀F₂N₁₀O₃Zn₂ вычислено: Zn - 14,70; N - 15,71. Найдено: Zn - 14,89; N - 15,74. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 1610 - (ν (C=N_{Шифф})), 1534, 1462, 1444, 1324, 1170, 1150, 758.

Zn₂(L6)₂·EtOH (K6) Для C₄₂H₃₀Cl₂N₁₀O₃Zn₂ вычислено: Zn - 14,18; N - 15,15. Найдено: Zn - 14,09; N - 15,26. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 1610 - (ν (C=N_{Шифф})), 1532, 1448, 1368, 1326, 1172, 1148, 756.

Zn₂(L7)₂·EtOH (K7) Для C₄₂H₃₀Br₂N₁₀O₃Zn₂ вычислено: Zn - 12,93; N - 13,82; C - 49,75; H - 2,96. Найдено: Zn - 13,15; N - 14,01; C - 49,79; H - 2,88. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 1610 - (ν (C=N_{Шифф})), 1532, 1446, 1366, 1326, 1174, 1148, 756.

Zn₂(L8)₂·EtOH (K8) Для C₄₄H₃₆N₁₀O₃Zn₂ вычислено: Zn - 14,79; N - 15,85. Найдено: Zn - 14,85; N - 15,73. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 1612 - (ν (C=N_{Шифф})), 1542, 1446, 1360, 1330, 1174, 1143, 754

Zn₂(L9)₂·2EtOH (K9) Для C₄₆H₄₀N₁₀O₄Br₂Zn₂ вычислено: Zn - 12,02; N - 12,87. Найдено: Zn - 12,17; N - 12,70. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 1610 - (ν (C=N_{Шифф})), 1538, 1449, 1361, 1330, 1174, 1148, 755

Zn₂(L10)₂·EtOH (K10) Для C₄₂H₃₀Cl₂N₁₀O₃Zn₂ вычислено: Zn – 14,18; N – 15,15. Найдено: Zn – 14,22; N – 15,04. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 1604 - ($\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{Шифф}}$)), 1546, 1432, 1364, 1320, 1178, 1148, 756.

Zn₂(L11)₂·2EtOH (K11) Для C₄₄H₃₆Br₂N₁₀O₄Zn₂ вычислено: Zn – 12,61; N – 13,24. Найдено: Zn – 12,37; N – 13,22. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 1612 - ($\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{Шифф}}$)), 1518, 1456, 1418, 1384, 1314, 1160, 756.

Zn₂(L12)₂·2EtOH (K12). Для C₄₄H₃₈N₁₀O₆Zn₂ вычислено: Zn – 13,94; N – 15,02. Найдено: Zn – 13,64; N – 14,81. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 1612 - ($\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{Шифф}}$)), 1588, 1534, 1474, 1442, 1330, 1180, 752.

Zn₂(L1)₂·2H₂O·2C₄H₈O₂ (K13) Для C₄₈H₄₆N₁₀O₈Zn₂ вычислено, %: C, 56,49; H, 4,54; N, 13,71; Zn, 12,79. Найдено, %: C, 56,58; H, 4,95; N, 13,65; Zn, 12,87. ИК-спектр($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1610 (C=N_{Шифф}), 1588, 1521, 1428, 1442, 1339 (C_{аром}-O).

Cu₂(L1)₂·2H₂O·2C₄H₈O₂ (K14) Для C₄₈H₄₆N₁₀O₈Cu₂ вычислено, %: C, 56,63; H, 4,55; N, 13,75; Cu, 12,48. Найдено, %: C, 56,14; H, 4,84; N, 13,82; Cu, 12,87. ИК-спектр($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1610 (C=N_{Шифф}), 1585, 1525, 1456, 1442, 1342 (C_{аром}-O).

Cd₂(H₂L1)₂(CH₃COO)₄·3EtOH (K15) Для C₅₄H₆₀N₁₀O₁₃Cd₂ вычислено, %: Cd, 17,54; N, 10,92. Найдено, %: Cd, 17,22; N, 11,18. ИК-спектр($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3300 (NH), 3060 (C-H_{аром.}), 1630 (N-C-N), 1606, 1548 (COO⁻_{асс}), 1456, 1420 (COO⁻_{симм}), 1284 (C_{аром}-O), 1158, 750

Zn(L13)(OAc)₂·i-PrOH (K16) Для C₂₇H₂₉N₅O₅Zn вычислено, % Zn 11.52; C 55.99; H 5.10. Найдено, % Zn 11.43; C 55.24; H 5.77. ИК-спектр($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3236 $\nu(\text{NH})$, 3052, 1626, 1588 $\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$, 1452 $\nu_{\text{с}}(\text{COO}^-)$, 1154, 740.

Cd(L13)(OAc)₂·2EtOH (K17) Для C₅₄H₆₀N₁₀O₁₃Cd₂ вычислено, %: Cd, 17,34; N, 10,92; C, 51,90; H, 5,13. Найдено, %: Cd, 16,78; N, 11,08; C, 51,62; H, 5,51. ИК-спектр($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3348 (NH), 3063 (C-H_{аром.}), 1624 (N-C-N), 1604, 1555 (COO⁻_{асс}), 1456, 1423 (COO⁻_{симм}), 1288 (C_{аром}-O), 1148, 758

Ag(L13)₂NO₃ (K18) Для C₄₀H₃₂AgN₁₁O₃ вычислено, % C 56.54; H 3.90; N 18.78. Найдено %: C 56.32; H 4.03; N 18.51. ИК-спектр($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3262 $\nu(\text{NH})$, 3060 $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{аром.}})$, 1622 $\nu(\text{N}-\text{C}-\text{N})$, 1550, 1500, $\nu(\text{NO}_3^-)$ 1392, $\nu(\text{NO}_3^-)$ 1362.

Zn₂(L14)₂·2EtOH (K19) Для C₅₂H₄₂N₁₀O₄Zn₂ вычислено, %: Zn 13,08; N 13,99. Найдено, %: Zn 13,77; N 13,33. ИК-спектр($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1606 - ν (C=N_{Шифф}), 1582, 1538, 1454, 1428, 1392, 1360 (C_{аром}-O), 1180, 800, 750.

ZnL15·EtOH (K20) Для C₂₆H₂₁N₅O₂Zn вычислено, %: Zn, 13,08; N, 13,99. Найдено, %: Zn, 13,56; N, 14,05. ИК-спектр($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1618, 1604 - ν (C=N_{Шифф}), 1582, 1538, 1454, 1428, 1392, 1338 (C_{аром}-O), 1182, 800, 746.

ZnL16·EtOH (K21) Для C₂₆H₂₁N₅O₂Zn вычислено, %: Zn, 13,08; N, 13,99. Найдено, %: Zn, 13,12; N, 14,35. ИК-спектр($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1624 - ν (C=N_{Шифф}), 1574, 1540, 1456, 1430, 1396, 1338 (C_{аром}-O), 1184, 800, 750.

Zn₂(L17)₂·EtOH (K22) Для C₅₀H₃₈N₁₄O₃Zn₂ вычислено, %: Zn, 12,89; N, 19,34; C 59,24; H 3,77. Найдено, %: Zn, 12,51; N, 19,09; C 59,62; H 3,36. ИК-спектр($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1620 - ν (C=N_{Шифф}), 1594, 1528, 1496, 1428, 1336 (C_{аром}-O), 1260, 1212, 754.

ZnL18·2EtOH (K23) Для C₂₈H₂₈N₇O₃Zn C₂₆H₂₂N₇O₂Zn вычислено, %: Zn, 11,35; N, 17,02; C 58,39; H 4,90. Найдено, %: Zn, 11,13; N, 17,26; C 58,12; H 4,28. ИК-спектр($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1698, 1628 - ν (C=N_{Шифф}), 1596, 1538, 1500, 1336 (C_{аром}-O), 1286, 1154, 1056, 752.

ZnL19·EtOH (K24) Для C₂₆H₂₂N₇O₂Zn вычислено, %: Zn, 12,34; N, 18,50; C 58,94; H 4,18. Найдено, %: Zn, 12,63; N, 18,43; C 58,75; H 3,87. ИК-спектр($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1620 - ν (C=N_{Шифф}), 1594, 1536, 1498, 1460, 1336 (C_{аром}-O), 1216, 754.

Eu(Dbм)₃L13 (K25) Для C₆₅H₄₈N₅O₆Eu вычислено, % C, 68,06; H, 4,19; N, 6,11. Найдено, %: C, 68,22; H, 4,40; N, 6,12. ИК-спектр($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1619, 1595, 1549 (C-O), 1519, 1479, 1458, 1410, 1308, 721, 608, 504.

Sm(Dbм)₃L13 (K26) Для C₆₅H₄₈N₅O₆Sm вычислено, %: C, 68,18; H, 4,20; N, 6,12. Найдено, % C, 68,01; H, 4,58; N, 6,24. ИК-спектр($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1619, 1594 (C-O), 1548, 1518, 1478, 1458, 1409, 1309, 720, 608, 503.

Yb(Dbм)₃L13 (K27) Для C₆₅H₄₈YbO₆N₅ вычислено, %: C, 66,83; H, 4,14; N, 5,99. Найдено, %: C, 66,71; H, 4,69; N, 5,87. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3058, 1596, 1550, 1521, 1476, 1456, 1402, 1312, 1225, 1068, 721, 612, 516.

Nd(Dbм)₃L13 (K28) Для C₆₅H₄₈NdO₆N₅ вычислено, % С, 68.52; Н, 4.25; N, 6.15. Найдено % С, 68.77; Н, 4.63; N, 6.07. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3058, 1596, 1551, 1519, 1472, 1456, 1400, 1312, 1225, 1068, 721, 612, 516.

Er(Dbм)₃L13 (K29) Для C₆₅H₄₈ErO₆N₅ вычислено, %: С, 67.16; Н, 4.16; N, 6.02. Найдено % С, 67.34; Н, 4.02; N, 6.15. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3056, 1596, 1551, 1522, 1472, 1456, 1402, 1312, 1222, 1068, 721, 612, 516.

Eu(Dbм)₃L20 (K30) Для C₅₂H₃₉EuO₆N₄ вычислено, %: С, 64.53; Н, 4.03; N, 5.79. Найдено % С, 64.05; Н, 4.23; N, 5.71. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3058, 1596, 1550, 1516, 1478, 1456, 1412, 1308, 1226, 1068, 721, 630, 514.

Sm(Dbм)₃L20 (K31) Для C₅₂H₃₉SmO₆N₄ вычислено, %: С, 64.63; Н, 4.07; N, 5.79. Найдено % С, 64.74; Н, 4.52; N, 5.94. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3058, 1596, 1550, 1514, 1478, 1456, 1412, 1308, 1228, 1068, 630, 514.

Yb(Dbм)₃L20 (K32) Для C₅₂H₃₉YbO₆N₄ вычислено, %: С, 63.15; Н, 3.97; N, 5.66. Найдено % С, 63.00; Н, 3.58; N, 5.38. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3064, 1594, 1551, 1516, 1476, 1456, 1412, 1308, 1228, 1071, 630, 514.

Nd(Dbм)₃L20 (K33) Для C₅₂H₃₉NdO₆N₄ вычислено, %: С, 65.05; Н, 4.09; N, 5.83. Найдено % С, 64.83; Н, 3.74; N, 5.66. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3058, 1596, 1551, 1516, 1478, 1456, 1416, 1308, 1230, 1071, 631, 514.

Er(Dbм)₃L20 CH₃OH (K34) Для C₅₃H₄₃NdO₇N₄ вычислено, %: С, 62.70; Н, 4.27; N, 5.52. Найдено % С, 62.54; Н, 4.36; N, 3.98. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3058, 1596, 1550, 1519, 1478, 1456, 1420, 1308, 1228, 1070, 630, 514.

Eu(Dbм)₃L21 (K35) Для C₅₈H₄₃EuO₆N₄ вычислено, %: С, 66.73; Н, 4.12; N, 5.37. Найдено % С, 66.51; Н, 4.26; N, 5.04. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3058, 1596, 1550, 1518, 1478, 1456, 1406, 1308, 1286, 1068, 750, 724, 608, 512

Sm(Dbм)₃L21 (K36) Для C₅₈H₄₃SmO₆N₄ вычислено, %: С, 66.83; Н, 4.16; N, 5.37. Найдено % С, 66.94; Н, 4.03; N, 5.29. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3056, 1596, 1551, 1516, 1474, 1451, 1406, 1311, 1286, 1068, 729, 609, 512

Yb(Dbм)₃L21 (K37) Для C₅₈H₄₃YbO₆N₄ вычислено %: С, 65.41; Н, 4.07; N, 5.26. Найдено (%): С, 65.38; Н, 4.51; N, 5.14. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3056, 1596, 1551, 1519, 1474, 1454, 1400, 1314, 1222, 1068, 721, 614, 512.

Nd(Dbм)₃L21 (K38) Для C₅₈H₄₃NdO₆N₄ вычислено %: С, 67.23; Н, 4.18; N, 5.41. Найдено (%): С 67,41; Н 4,39; N 5,38. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3056, 1596, 1550, 1516, 1474, 1456, 1400, 1312, 1222, 1068, 721, 614, 512.

Er(Dbм)₃L21·MeOH (K39) Для C₅₉H₄₇ErO₇N₄ вычислено %: С, 64.94; Н, 4.34; N, 5.13. Найдено %: С, 65.02; Н, 4.27; N, 5.24. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3056, 1595, 1552, 1519, 1478, 1456, 1399, 1312, 1226, 1068, 721, 617, 514.

Eu(Dbм)₃L22·2MeOH (K40) Для C₆₁H₅₃EuO₈N₅ вычислено %: С, 64.49; Н, 4.70; N, 6.16. Найдено %: С, 64.28; Н, 4.69; N, 6.22. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3056, 1595, 1552, 1519, 1478, 1456, 1399, 1312, 1226, 1068, 721, 617, 512.

Sm(Dbм)₃L22·MeOH (K41) Для C₆₀H₄₉SmO₇N₅ вычислено %: С, 65.27; Н, 4.47; N, 6.34. Найдено %: С, 65.41; Н, 4.42; N, 6.53. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3056, 1596, 1550, 1519, 1478, 1456, 1401, 1314, 1230, 1068, 721, 614, 512.

Yb(Dbм)₃L22 (K42) Для C₅₉H₄₅YbO₆N₅ вычислено %: С, 64.83; Н, 4.14; N, 6.41. Найдено %: С, 64.73; Н, 4.03; N, 6.65. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3056, 1596, 1550, 1522, 1484, 1456, 1402, 1319, 1230, 1068, 720, 617, 512.

Nd(Dbм)₃L22·MeOH (K43) Для C₆₀H₄₉NdO₇N₅ вычислено %: С, 65.74; Н, 4.51; N, 6.39. Найдено %: С, 65.85; Н, 4.60; N, 6.27. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3056, 1596, 1551, 1522, 1479, 1456, 1398, 1318, 1232, 1068, 720, 614, 514.

Er(Dbм)₃L22 (K44) Для C₅₉H₄₅ErO₆N₅ вычислено %: С, 64.17; Н, 4.17; N, 6.44. Найдено %: С, 63.98; Н, 4.60; N, 6.27. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3056, 1596, 1550, 1522, 1484, 1456, 1402, 1319, 1230, 1068, 720, 617, 515.

La(acac)₃L13 (K45) Для C₃₅H₃₆N₅O₆La вычислено % С, 55,20; Н, 4,76; N, 9,19. Найдено % С, 55,51; Н, 4,58; N, 9,02. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3246, 1596, 1518, 1454, 1412, 1280, 1018, 922, 745.

Tb(acac)₃L13 (K46) Для C₃₅H₃₆N₅O₆Tb вычислено %: С, 53,78; Н, 4,64; N, 8,96. Найдено %: С 53,72; Н, 4,28; N, 8,91. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3252, 1596, 1518, 1452, 1412, 1282, 1016, 920, 750.

Eu(acac)₃L13 (K47) Для C₃₅H₃₆N₅O₆Eu вычислено %: С 54,27; Н 4,68; N 9,04. Найдено %: С, 54,12; Н, 4,28; N, 9,14. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3244, 1596, 1518, 1454, 1398, 1260, 1019, 920, 754.

Sm(acac)₃L13 (K48) Для C₃₅H₃₆N₅O₆Sm вычислено %: С 54,37; Н, 4,69; N, 9,06. Найдено %: С 54,26; Н 4,38, N 9,17. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3270, 1597, 1518, 1457, 1411, 1281, 1016, 922, 748.

Nd(acac)₃L13 (K49) Для C₃₅H₃₆N₅O₆Nd вычислено % С, 54,81; Н, 4,73; N, 9,13. Найдено % С, 54,95; Н, 4,26; N, 9,25. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3256, 1596, 1518, 1452, 1403, 1274, 1018, 922, 749.

Yb(acac)₃L13 (K50) Для C₃₅H₃₆N₅O₆Yb вычислено %: С 52,83; Н 4,56; N 8,80. Найдено %: С 53,04; Н 4,66; N 9,72. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3260, 1596, 1518, 1454, 1404, 1264, 1019, 924, 754.

Eu(acac)₃L20·2MeOH (K51) Для C₂₄H₃₅N₄O₈Eu вычислено %: С 43,75; Н 4,35; N 8,50. Найдено %: С, 44,02; Н, 4,59; N, 8,32. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3260, 1596, 1512, 1456, 1404, 1256, 1024, 920, 751.

Tb(acac)₃L21 (K52) Для C₂₉H₃₂N₄O₆Tb вычислено %: С 50,37; Н, 4,66; N, 8,10. Найдено %: С 50,29; Н 4,79, N 8,31. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3262, 1598, 1518, 1454, 1405, 1280, 1018, 922, 749.

Eu(acac)₃L21·MeOH (K53) Для C₃₀H₃₆N₄O₇Eu вычислено %: С 50,33; Н, 5,07; N, 7,83. Найдено %: С 50,14; Н 5,28, N 7,68. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3268, 1596, 1518, 1450, 1401, 1274, 1018, 922, 746.

Sm(acac)₃L21·MeOH (K54) Для C₃₀H₃₆N₄O₇Sm вычислено %: С 50,39; Н, 5,07; N, 7,84. Найдено %: С 50,51; Н 4,85, N 8,04. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3275, 1596, 1516, 1452, 1401, 1276, 1018, 922, 746.

Nd(acac)₃L21 (K55) Для C₂₉H₃₂N₄O₆Nd вычислено %: C 51,48; H, 4,76; N, 8,28. Найдено %: C 51,73; H 4,53, N 8,34. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3256, 1596, 1516, 1454, 1401, 1278, 1012, 922, 754.

Yb(acac)₃L21 (K56) Для C₂₉H₃₂N₄O₆Yb вычислено %: C 49,36; H, 4,57; N, 7,94. Найдено %: C 48,88; H 4,14, N 8,75. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3266, 1598, 1518, 1459, 1410, 1280, 1018, 920, 752.

Eu(acac)₃L22 MeOH (K57) Для C₃₀H₃₇N₅O₇Eu вычислено %: C 49,30; H, 5,10; N, 9,58. Найдено %: C 49,12; H 4,84, N 9,77. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3270, 1594, 1550, 1518, 1454, 1394, 1310, 1018, 750, 724.

Cu₂(H₂L24)(HL24)(ClO₄)₄·CH₃CN (K58) Для C₃₂H₃₃Cl₃Cu₂N₁₇O₁₇ вычислено %: C 33,06; H, 2,84; N, 19,15. Найдено %: C 32,57; H 3,51, N 20,24. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 1644 (Амид-I), 1569 (C=N), 1102 (перхлорат-анион), 530

Cu₂(H₂L25)₂(ClO₄)₄·2CH₃CN (K59) Для C₃₆H₄₂Cl₄Cu₂N₁₈O₂₀ вычислено %: C 32,83; H, 3,09; N, 20,49. Найдено %: C 33,21; H 3,14, N 20,24. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 1644 (Амид-I), 1571 (C=N), 1100 (перхлорат-анион), 525

Cu₂(H₂L26)₂(ClO₄)₄·2H₂O (K60) Для C₃₄H₄₈Cl₄Cu₂N₁₆O₂₂ вычислено %: C 31,37; H, 3,71; N, 17,21. Найдено %: C 30,92; H 3,97, N 17,14. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 1642 (Амид-I), 1566 (C=N), 1096 (перхлорат-анион), 525.

Mn₂(H₂L26)₂(ClO₄)₄·2H₂O (K61) Для C₃₄H₄₈Cl₄Mn₂N₁₆O₂₂ вычислено %: C 31,79; H, 3,77; N, 17,45. Найдено %: C 31,78; H 3,27, N 17,69. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 1644 (Амид-I), 1572 (C=N), 1098 (перхлорат-анион), 529.

Fe(H₂L24)₂(ClO₄)₄·4H₂O (K62) Для C₃₀H₄₄Cl₄Fe₂N₁₆O₂₄ вычислено %: C 30,54; H, 3,52; N, 17,81. Найдено %: C 30,31; H 3,55, N 17,58. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 1646 (Амид-I), 1562 (C=N), 1105 (перхлорат-анион), 534.

Fe₂(H₂L25)₂(ClO₄)₄·2H₂O (K63) Для C₃₂H₄₄Cl₄Fe₂N₁₆O₂₂ вычислено %: C 31,77; H, 3,76; N, 17,42. Найдено %: C 31,64; H 3,55, N 17,28. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 1642 (Амид-I), 1567 (C=N), 1095 (перхлорат-анион), 530.

Fe₂(H₂L26)₂(ClO₄)₄·2H₂O (K64) Для C₃₄H₄₈Cl₄Fe₂N₁₆O₂₂ вычислено %: С 31.74; Н, 3.76; N, 17.42. Найдено %: С 31.64; Н 3,55, N 17.28. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 1644 (Амид-I), 1569 (C=N), 1097 (перхлорат-анион), 531.

[Dy₄(HL23)₄(H₂L23)₂(NO₃)₄](NO₃)₄·4CH₃OH (K65) Для C₈₈H₉₆N₅₆Dy₄O₄₀ вычислено %: С 32.74; Н 2.99; N 24.29. Найдено %: С 32.71; Н 3.12; N 24.19. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 1644 (Амид-I), 1605 (O-C=N), 1584 (C=N), 1435 (нитрат-анион), 1383 (нитрат-анион), 1305 (нитрат-анион).

[Tb₄(HL23)₄(H₂L23)₂(NO₃)₄](NO₃)₄·4H₂O (K66) Для C₈₄H₈₀N₅₆O₄₀Tb₄ вычислено %: С 31.95; Н 2.81; N 24.84. Найдено %: С 32.06; Н 2.73; N 24.92. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 1648 (Амид-I), 1604 (O-C=N), 1580 (C=N), 1429 (нитрат-анион), 1383 (нитрат-анион), 1307 (нитрат-анион).

[Gd₄(HL23)₄(H₂L23)₂(NO₃)₄](NO₃)₄·4H₂O (K67) Для C₈₄H₈₀N₅₆O₄₀Tb₄ вычислено %: С 32.02; Н 2.81; N 24.89. Найдено %: С 32.26; Н 3.08; N 24.63. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 1644 (Амид-I), 1601 (O-C=N), 1584 (C=N), 1426 (нитрат-анион), 1381 (нитрат-анион), 1305 (нитрат-анион).

[Dy₂(H₂L24)₂(NO₃)₂(H₂O)₄](NO₃)₄·4H₂O (K68) Для C₃₀H₄₈N₂₂Dy₂O₃₀ вычислено %: С 23.67; Н 3.18; N 20.24. Найдено %: С 23.54; Н 3.43; N 20.07. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 1646 (Амид-I), 1534 (C=N), 1424 (нитрат-анион), 1384 (нитрат-анион), 1306 (нитрат-анион).

[Nd₂(H₂L24)₂(NO₃)₂(H₂O)₄](NO₃)₄·4H₂O (K69) Для C₃₀H₄₈N₂₂Nd₂O₃₀ вычислено %: С 24.26; Н 3.25; N 20.74. Найдено %: С 23.98; Н 3.27; N 20.68. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 1646 (Амид-I), 1540 (C=N), 1433 (нитрат-анион), 1391 (нитрат-анион), 1312 (нитрат-анион).

[Dy₂(H₂L25)₂(NO₃)(H₂O)₂](NO₃)₅·6H₂O (K70) Для C₃₂H₅₂N₂₂Dy₂O₃₀ вычислено %: С 24.79; Н 3.38; N 19.88. Найдено %: С 24.66; Н, 3.72; N, 19.69. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 1650 (Амид-I), 1534 (C=N), 1416 (нитрат-анион), 1384 (нитрат-анион), 1312 (нитрат-анион).

[Nd₂(H₂L25)₂(NO₃)(H₂O)₂](NO₃)₄·6H₂O (K71) Для C₃₂H₅₂N₂₂Nd₂O₃₀ вычислено %: С 25.40; Н 3.46; N 20.36. Найдено %: С 25.71; Н 3.48; N 20.16. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$,

см⁻¹): 1644 (Амид-I), 1521 (C=N), 1407 (нитрат-анион), 1384 (нитрат-анион), 1312 (нитрат-анион).

[Cu₄(H₂L27)₄](ClO₄)₈·5H₂O·CH₃OH (K72) Для C₆₁H₆₂Cl₈Cu₄N₃₂O₃₈ вычислено %: C 30.67; H 2.61; N 18.76. Найдено %: C 30.91; H 2.27; N 18.58. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1612, 1576, 1549, 1096 (ClO₄⁻).

[Co₄(H₂L27)₄(H₂O)₄](NO₃)₈·C₂H₅OH·6H₂O (K73) Для C₆₂H₆₆Co₄N₄₀O₃₅ вычислено %: C 34.31; H 3.06; N 25.81. Найдено %: C 34.27; H 2.88; N 25.74. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1608, 1581, 1551, 1384 (NO₃⁻).

[Cu(H₂L28)](ClO₄)₂ (K74) Для C₁₆H₁₄Cl₂CuN₈O₈ вычислено %: C 29.83; H 2.19; N 17.39. Найдено %: C 30.04; H 2.42; N 17.48. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1616, 1534, 1484, 1102 (ClO₄⁻), 1091 (ClO₄⁻).

[Cu(H₂L28)Cl]Cl·3H₂O (K75) Для C₁₆H₂₀Cl₂CuN₈O₃ вычислено %: C 37.92; H 3.98; N 22.11. Найдено %: C 37.79; H 3.82; N 22.18. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3400, 1611, 1564, 1360, 621.

[Cu(H₂L29)Cl]Cl·H₂O (K76) Для C₁₇H₁₈Cl₂CuN₈O вычислено %: C 42.11; H 3.74; N 23.11; Найдено %: C 42.26; H 3.97; N 23.24. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3430, 1609, 1567, 1367, 628.

[Cu(H₂L30)Cl]Cl·2,5H₂O (K77) Для C₁₈H₂₃Cl₂CuN₈O_{2.5} вычислено %: C 41.11; H 4.41; N 21.31. Найдено %: C 41.18; H 4.68; N 21.21. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3420, 1615, 1565, 1374, 631.

[Cu₃(L27)₂(H₂O)₃](ClO₄)₂·H₂O (K78) Для C₃₀H₂₈Cl₂Cu₃N₁₆O₁₂ вычислено %: C 33.79; H 2.64; N 21.02. Найдено %: C 33.60; H 3.11; N 20.78. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1618, 1584, 1542, 1480, 1428, 1140 (ClO₄⁻), 1104 (ClO₄⁻), 1091 (ClO₄⁻).

[Cu₂(HL29)₂](ClO₄)₂·H₂O (K79) Для C₃₄H₃₂Cl₂Cu₂N₁₆O₉ вычислено %: C 40.56; H 3.20; N 22.26. Найдено %: C 40.71; H 3.41; N 22.05. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1616, 1558, 1528, 1480, 1436, 1104 (ClO₄⁻), 1092 (ClO₄⁻).

[Cu₂(HL29)₂](ClO₄)₂·2H₂O (K80) Для C₃₄H₃₄Cl₂Cu₂N₁₆O₁₀ вычислено %: C 39.85; H 3.34; N 21.87. Найдено %: C 39.89; H 3.26; N 21.82. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1613, 1566, 1525, 1482, 1436, 1102 (ClO₄⁻), 1092 (ClO₄⁻).

[Cu₂(HL28)₂](ClO₄)₂·3H₂O (K81) Для C₃₄H₃₆Cl₂N₁₆O₁₁Cu₂ вычислено, %: С, 39,16; Н, 3,48; N, 21,49. Найдено, %: С, 39,54; Н, 3,14; N, 21,36. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1612, 1562, 1529, 1482, 1436, 1092 (ClO₄⁻).

[Cu₂(H₂L30)Cl₃·H₂O (K82) Для C₁₈H₂₃Cl₂CuN₈O_{2.5} вычислено %: С 35.03; Н 2.94; N 19.23. Найдено %: С 35.18; Н 3.07; N 19.21. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3420, 1614, 1538, 1381, 652.

[Cu₂(HL29)(L29)Cu(teta)](ClO₄)₃·2H₂O (K83) Для C₄₀H₅₀Cl₃Cu₃N₂₀O₁₄ вычислено, % С 36.07; Н 3.78; N 21.03. Найдено, %: С 35.88; Н 4.07; N 20.92. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1616, 1568, 1486, 1440, 1086 (ClO₄⁻).

[Cu₂Ox(H₂L29)₂](ClO₄)₂·2CH₃OH·2H₂O (K84) Для C₃₈H₄₄Cl₂Cu₂N₁₆O₁₆ вычислено, % С 38.71; Н 3.76; N 19.01. Найдено, %: С 39.02; Н 4.02; N 18.80. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1650, 1598, 1560, 1330, 1440, 1086 (ClO₄⁻).

[Fe₂Ox(H₂L29)₂](BF₄)₂·4CH₃OH (K85) Для C₄₀H₄₈B₂F₈N₁₆O₈Fe₂: вычислено, % С, 40.99; Н, 4.13; N, 19.12. Найдено, %: С, 40.98; Н, 3.88; N, 19.64. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1643, 1598, 1561, 1333, 1440, 1061 (BF₄⁻).

[Co₂Ox(H₂L29)₂](BF₄)₂·4CH₃OH (K86) Для C₄₀H₄₈B₂F₈N₁₆O₈Co₂: вычислено, % С, 41.20; Н, 4.14; N, 19.22. Найдено, %: С, 41.47; Н, 3.95; N, 19.50. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1651, 1595, 1558, 1310, 1077 (BF₄⁻).

[Ni₂Ox(H₂L29)₂](ClO₄)₂·4CH₃OH (K87) Для C₄₀H₄₄Cl₂N₁₆O₁₆Ni₂: вычислено, % С, 40.25; Н, 3.72; N, 18.77. Найдено, С, 40.03; Н, 3.60; N, 18.94. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1647, 1602, 1554, 1330, 1049 (ClO₄⁻).

[Fe₂Ox(H₂L30)₂](BF₄)₂·2H₂O·2C₃H₆O (K88) Для C₄₄H₅₆B₂F₈N₁₆O₁₀Fe₂: вычислено, % С, 42.13; Н, 4.50; N, 17.87. Найдено, С, 42.40; Н, 4.64; N, 17.94. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1648, 1605, 1554, 1336, 1018 (BF₄⁻).

[Co₂Ox(H₂L30)₂](BF₄)₂·2H₂O·2C₃H₆O (K89) Для C₄₄H₅₆B₂F₈N₁₆O₁₀Co₂: вычислено, % С, 41.93; Н, 4.47; N, 17.78. Найдено, С, 41.52; Н, 4.23; N, 18.04. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1644, 1600, 1554, 1339, 1043 (BF₄⁻).

[Ni₂Ox(H₂L30)₂](ClO₄)₂·2H₂O·2C₃H₆O (K90) Для C₄₄H₅₆Cl₂N₁₆O₁₈Ni₂: вычислено, % С, С, 41.10; Н, 4.39; N, 17.43. Найдено, С, 40.92; Н, 4.31 3; N, 17.75. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1644, 1601, 1556, 1337, 1057 (ClO₄⁻).

{[μ-CuCl₂]{(μ-Cl)Cu(HL31)(H₂O)Cl₂}]₂·H₂O (K91) Для C₃₀H₃₂Cl₈N₂₀O₃Cu₅ вычислено, %: С, 27.25, Н, 2.44; N, 21.19. Найдено, %: С 27.29; Н, 2.31; N, 21.09. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1604, 1550, 1519, 1494, 1444.

[Cu₂(HL31)₂](ClO₄)₂·3H₂O (K92) Для C₃₀H₃₂Cl₂N₂₀O₁₁Cu₂ вычислено, %: 34.42; Н, 3.08; N, 26.76. Найдено, %: С, 34.37; Н, 3.17; N, 26.54. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1608, 1558, 1515, 1482, 1427, 1093 (ClO₄⁻).

[Cu₂(HL31)₂(NO₃)](NO₃) (K93) Для C₁₅H₁₄N₁₂O₆Cu вычислено, %: С, 34.52; Н, 2.70; N, 32.21.. Найдено, %: С, 34.23; Н, 2.98; N, 32.36. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1608, 1574, 1515, 1478, 1423 (NO₃⁻), 1384 (NO₃⁻), 1328 (NO₃⁻).

Eu(Dbм)₂HL27 (K94) Для C₄₅H₃₃EuO₄N₈ вычислено, %: С 59.87, Н 3.77, N 12.42. Найдено, %: С 60.01, Н 3.98, N 12.45. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3058, 1596, 1550, 1518, 1478, 1456, 1402, 1310, 1222, 1068, 724, 614, 514

Eu(Dbм)₂HL28 (K95) Для C₄₆H₃₅EuO₄N₈ вычислено, %: С 60.26, Н 3.95, N 12.22. Найдено, %: С 60.47, Н 4.20, N 12.17. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3058, 1596, 1550, 1519, 1474, 1451, 1406, 1310, 1226, 1068, 728, 614, 515.

Eu(Dbм)₂HL29 (K96) Для C₄₇H₃₇EuO₄N₈ вычислено, %: С 60.72, Н 4.01, N 12.05. Найдено, %: С 60.53, Н 4.19, N 12.32. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3058, 1596, 1550, 1518, 1478, 1456, 1396, 1308, 1220, 1068, 724, 608, 512

Eu(Dbм)₂HL30 (K97) Для C₄₈H₃₉EuO₄N₈ вычислено, %: С 61.02, Н 4.24, N 11.86. Найдено, %: С 61.31, Н 4.12, N 12.03. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3058, 1596, 1550, 1518, 1478, 1456, 1410, 1310, 1222, 1068, 724, 628, 516.

Sm(Dbм)₂HL27 (K98) Для C₄₅H₃₃SmO₄N₈ вычислено, %: С 59.97, Н 3.80, N 12.43. Найдено, %: С 59.74, Н 4.25, N 12.31. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3058, 1596, 1550, 1516, 1478, 1454, 1402, 1310, 1228, 1068, 724, 618, 514.

Sm(Dbм)₂HL28·EtOH (K99) Для C₄₈H₄₁SmO₅N₈ вычислено, %: С 59.97, Н 4.40, N 11.65. Найдено, %: С 60.11, Н 4.73, N 11.55. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3390, 3058, 1596, 1550, 1519, 1474, 1444, 1402, 1317, 1226, 1068, 722, 614, 515.

Sm(Dbм)₂HL29 (K100) Для C₄₇H₃₇SmO₄N₈ вычислено, %: С 61.11, Н 4.16, N 11.88. Найдено, %: С 61.30, Н 4.48, N 11.49. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3056, 1596, 1550, 1518, 1471, 1451, 1399, 1312, 1228, 1062, 724, 611, 516

Sm(Dbм)₂HL30 (K101) Для C₄₈H₃₉SmO₄N₈ вычислено, %: С 61.10, Н 4.09, N 11.68. Найдено, %: С 61.24, Н 4.40, N 11.48. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3058, 1596, 1550, 1516, 1470, 1450, 1404, 1304, 1221, 1064, 721, 618, 518

Nd(Dbм)₂HL27·EtOH (K102) Для C₄₇H₄₀NdO₅N₈ вычислено, %: С 59.99, Н 4.28, N 11.91. Найдено, %: С 59.73, Н 4.28, N 11.79. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3414, 3059, 1595, 1549, 1518, 1478, 1456, 1395, 1312, 1225, 1068, 721, 608, 516.

Nd(Dbм)₂HL28 (K103) Для C₄₆H₃₆NdO₄N₈ вычислено, %: С 59.74, Н 3.92, N 12.12. Найдено, %: С 59.67, Н 4.14, N 11.87. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3058, 1596, 1550, 1518, 1474, 1456, 1401, 1310, 1226, 1064, 722, 614, 515.

Nd(Dbм)₂HL29 (K104) Для C₄₇H₃₇NdO₄N₈ вычислено, %: С 61.24, Н 4.04, N 12.15. Найдено, %: С 61.53, Н 3.83, N 11.86. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3058, 1595, 1551, 1518, 1478, 1456, 1410, 1310, 1222, 1068, 750, 721, 608, 518.

Nd(Dbм)₂HL30 (K105) Для C₄₈H₃₉NdO₄N₈ вычислено, %: С 61.60, Н 4.20, N 11.97. Найдено, %: С 61.58, Н 4.03, N 12.15. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3058, 1596, 1551, 1519, 1474, 1456, 1408, 1308, 1228, 1064, 726, 611, 514.

Yb(Dbм)₂HL27 (K106) Для C₄₅H₃₄YbO₄N₈ вычислено, %: С 58.50, Н 3.71, N 12.13. Найдено, %: С 58.37, Н 3.54, N 12.07. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3059, 1595, 1551, 1519, 1476, 1454, 1401, 1310, 1224, 1068, 721, 611, 516.

Yb(Dbм)₂HL28 (K107) Для C₄₆H₃₆YbO₄N₈ вычислено, %: С 57.92, Н 3.80, N 11.74. Найдено, %: С 58.04, Н 4.24, N 11.52. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3058, 1596, 1550, 1519, 1478, 1448, 1406, 1303, 1229, 1063, 724, 614, 512.

Yb(Dbм)₂HL29 (K108) Для C₄₇H₃₇YbO₄N₈ вычислено, %: С 59.37, Н 3.92, N 11.78. Найдено, %: С 59.29, Н 3.57, N 11.64. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3058, 1595, 1550, 1519, 1478, 1458, 1404, 1310, 1222, 1068, 750, 724, 608, 518.

Yb(Dbм)₂HL30 (K109) Для C₄₈H₃₉YbO₄N₈ вычислено, %: С 59.75, Н 4.07, N 11.61. Найдено, %: С 60.06, Н 4.51, N 11.36. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3058, 1596, 1550, 1516, 1470, 1452, 1404, 1304, 1228, 1064, 721, 618, 514

Er(Dbм)₂HL27·EtOH (K110) Для C₄₇H₄₀ErO₅N₈ вычислено, %: С 58.54, Н 4.18, N 11.62. Найдено, %: С 58.26, Н 4.41, N 11.47. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3490, 3056, 1596, 1551, 1519, 1478, 1456, 1395, 1310, 1229, 1068, 724, 611, 519.

Er(Dbм)₂HL28 (K111) Для C₄₆H₃₆ErO₄N₈ вычислено, %: С 58.27, Н 3.82, N 11.82. Найдено, %: С 58.25, Н 3.46, N 11.52. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3058, 1596, 1550, 1516, 1470, 1448, 1406, 1299, 1226, 1068, 723, 619, 520.

Er(Dbм)₂HL29 (K112) Для C₄₇H₃₇ErO₄N₈ вычислено, %: С 59.72, Н 3.94, N 11.85. Найдено, %: С 60.15, Н 3.58, N 12.02. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3058, 1596, 1551, 1516, 1477, 1456, 1410, 1314, 1224, 1068, 750, 723, 611, 518.

Er(Dbм)₂HL30 (K113) Для C₄₈H₃₉ErO₄N₈ вычислено, %: С 61.10, Н 4.09, N 11.68. Найдено, %: С 61.24, Н 4.40, N 11.48. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3058, 1596, 1550, 1516, 1470, 1450, 1404, 1304, 1221, 1064, 721, 618, 518.

La(Dbм)₂HL27·EtOH (K114) Для C₄₇H₄₀LaO₅N₈ вычислено, %: С 60.32, Н 4.31, N 11.97. Найдено, %: С 60.52, Н 4.87, N 11.68. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3390, 3058, 1596, 1550, 1518, 1478, 1456, 1402, 1310, 1222, 1068, 724, 614, 514

La(Dbм)₂HL28·EtOH (K115) Для C₄₈H₄₂LaO₅N₈ вычислено, %: С 60.69, Н 4.47, N 11.79. Найдено, %: С 60.88, Н 4.03, N 11.69. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3345, 3058, 1596, 1550, 1518, 1478, 1438, 1409, 1304, 1226, 1068, 721, 617, 515.

La(Dbм)₂HL29 (K116) Для C₄₇H₃₇LaO₄N₈ вычислено, %: С 61.57, Н 4.08, N 12.22. Найдено, %: С 61.21, Н 4.57, N 12.14. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3056, 1596, 1550, 1518, 1476, 1456, 1398, 1312, 1225, 1064, 724, 614, 517

La(Dbм)₂HL30 (K117) Для C₄₈H₃₉LaO₄N₈ вычислено, %: С 61.94, Н 4.22, N 12.04. Найдено, %: С 61.83, Н 4.26, N 11.85. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3058, 1596, 1552, 1518, 1478, 1438, 1404, 1310, 1221, 1069, 724, 618, 514

Eu(TFA)₂HL27·2MeOH (K118) Для C₂₇H₃₁EuF₆O₆N₈ вычислено, %: С 39.10, Н 3.76, N 13.51. Найдено, %: С 39.24, Н 3.62, N 13.62. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1653, 1601, 1522, 1498, 1275, 1211, 1149, 785, 654

Eu(HFA)₂HL27 (K119) Для C₂₅H₁₇EuF₁₂O₄N₈ вычислено, %: С 34.39, Н 1.96, N 12.83. Найдено, %: С 34.52, Н 1.87, N 12.74. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 1664, 1608, 1530, 1490, 1256, 1206, 1144, 796, 662.

Eu(TTA)₂HL27 (K120) Для C₃₁H₂₃EuF₆O₄N₈S₂ вычислено, %: С 41.30, Н 2.56, N 12.43. Найдено, %: С 41.26, Н 2.33, N 12.56. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3416, 1623, 1605, 1538, 1505, 1413, 1353, 1306, 1183, 1149, 786, 717, 642, 518.

Eu(BAA)₂HL27 (K121) Для C₃₅H₃₁EuO₄N₈ вычислено, %: С 53.92, Н 4.00, N 14.37. Найдено, %: С 53.69, Н 3.78, N 14.52. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3412, 1596, 1568, 1516, 1484, 1452, 1394, 1284, 724

Eu(BHA)₂HL27·MeOH (K122) Для C₂₈H₂₉EuF₈O₅N₈ вычислено, %: С 39.04, Н 3.39, N 13.00. Найдено, %: С 38.91, Н 3.47, N 12.86. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3360, 3074, 1640, 1622, 1520, 1478, 1254, 1142, 1102, 1058, 794, 552

Eu(BHM)₂HL27·2MeOH (K123) Для C₃₉H₃₇EuF₈O₆N₈ вычислено, %: С 46.04, Н 3.66, N 11.01. Найдено, %: С 46.11, Н 3.84, N 11.44. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3356, 3064, 1610, 1576, 1526, 1486, 1464, 1278, 1106, 770, 728, 702, 630.

[Tb(Acac)₂H₂L27](NO₃)·MeOH (K124) Для C₂₆H₃₂TbO₈N₉ вычислено, %: С 41.22, Н 4.26, N 16.64. Найдено, %: С 41.07, Н 4.34, N 16.48. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3390, 1596, 1518, 1454, 1384, 1264, 1016, 929, 751.

[Tb(Acac)₂H₂L28](NO₃)·2MeOH (K125) Для C₂₈H₃₈TbO₉N₉ вычислено, %: С 41.85, Н 4.76, N 16.69. Найдено, %: С 41.92, Н 4.98, N 16.71. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3420, 1598, 1518, 1454, 1381, 1344, 1269, 1010, 929, 751.

[Tb(Acac)₂H₂L29]Cl (K126) Для C₂₇H₃₀TbO₄N₈Cl вычислено, %: С 44.73, Н 4.17, N 15.46. Найдено, %: С 44.55, Н 4.83, N 15.82. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3248, 1596, 1518, 1454, 1398, 1260, 1016, 921, 754.

[Eu(Acac)₂H₂L29]Cl (K127) Для C₂₇H₃₀EuO₄N₈Cl вычислено, %: С 45.16, Н 4.21, N 15.61. Найдено, %: С 44.98, Н 4.29, N 15.34. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3246, 1596, 1516, 1456, 1397, 1260, 1016, 924, 752.

[Dy(Acac)₂H₂L29]Cl (K128) Для C₂₇H₃₀DyO₄N₈Cl вычислено, %: С 44.51, Н 4.15, N 15.38. Найдено, %: С 44.85, Н 4.33, N 15.17. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3240, 1597, 1519, 1456, 1401, 1262, 1018, 922, 754.

[Sm(Acac)₂H₂L29]Cl (K129) Для C₂₇H₃₀SmO₄N₈Cl вычислено, %: С 45.26, Н 4.22, N 15.64. Найдено, %: С 44.91, Н 4.18, N 15.55. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3248, 1596, 1518, 1456, 1397, 1260, 1018, 924, 752.

[Nd(Acac)₂H₂L29]Cl (K130) Для C₂₇H₃₀NdO₄N₈Cl вычислено, %: С 45.67, Н 4.26, N 15.78. Найдено, %: С 45.56, Н 4.85, N 15.79. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3245, 1598, 1516, 1456, 1400, 1257, 1018, 924, 754.

[Yb(Acac)₂H₂L29]Cl (K131) Для C₂₇H₃₀YbO₄N₈Cl вычислено, %: С 43.88, Н 4.09, N 15.16. Найдено, %: С 43.96, Н 4.24, N 15.03. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3238, 1598, 1516, 1458, 1402, 1254, 1018, 924, 752.

[La(Acac)₂H₂L29]Cl (K132) Для C₂₇H₃₀LaO₄N₈Cl вычислено, %: С 46.00, Н 4.28, N 15.89. Найдено, %: С 45.82, Н 3.95, N 15.63. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3253, 1598, 1518, 1456, 1402, 1253, 1019, 921, 757.

[Tb(HL27)(L27)(H₂O)]·6H₂O (K133) Для C₃₀H₃₄N₁₆TbO₇ вычислено, %: С, 40.50; Н, 3.85; N, 25.19. Найдено, %: С, 40.41; Н, 3.80; N, 25.22. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3386, 3140, 3082, 1604, 1568, 1520, 1476, 1428, 1348, 1278, 1086, 1054, 796, 750, 724.

[Eu(HL27)(L27)(H₂O)]·6H₂O (K134) Для C₃₀H₃₄N₁₆EuO₇ вычислено, %: С, 40.82; Н, 3.88; N, 25.39. Найдено, %: С, 49.07; Н, 3.82; N, 25.54. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3354, 3194, 3078, 1604, 1568, 1517, 1474, 1430, 1348, 1280, 1084, 1058, 796, 750, 724.

[Sm(HL27)(L27)(H₂O)]·6H₂O (K135) Для C₃₀H₃₄N₁₆SmO₇ вычислено, %: С, 40.84; Н, 3.88; N, 25.41. Найдено, %: С, 40.77; Н, 3.79; N, 25.46. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹):

¹): 3348, 3196, 3082, 1604, 1568, 1518, 1474, 1426, 1348, 1280, 1084, 1058, 796, 750, 725

[Dy(HL27)(L27)(H₂O)]·6H₂O (K136) Для C₃₀H₃₄N₁₆DyO₇ вычислено, %: С, 30.62; Н, 2.91; N, 19.04. Найдено, %: С, 30.41; Н, 2.80; N, 18.89. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3366, 3135, 3081, 1603, 1568, 1523, 1476, 1428, 1344, 1272, 1088, 1054, 796, 751, 724.

[Nd(HL27)(L27)(H₂O)]·6H₂O (K137) Для C₃₀H₃₄N₁₆NdO₇ вычислено, %: С, 41.18; Н, 3.91; N, 25.61. Найдено, %: С, 41.19; Н, 4.03; N, 25.69. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3360, 3208, 3054, 1602, 1566, 1518, 1477, 1428, 1348, 1280, 1084, 1059, 796, 750, 724.

[Gd(HL27)(L27)(H₂O)]·6H₂O (K138) Для C₃₀H₃₄N₁₆GdO₇ вычислено, %: С, 40.58; Н, 3.86; N, 25.23. Найдено, %: С, 40.37; Н, 4.12; N, 25.24. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$ /см⁻¹): 3374, 3204, 3066, 1602, 1568, 1517, 1476, 1428, 1349, 1280, 1084, 1062, 796, 750, 724.