

На правах рукописи



Гусев Алексей Николаевич

**Координационные соединения функционализированных
пиримидилтриазолов: синтез, строение, оптические и магнитные свойства**

Специальность 02.00.01 - неорганическая химия

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
доктора химических наук

Симферополь - 2015

Работа выполнена на кафедре общей и физической химии Таврической академии (структурное подразделение) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского».

Научный консультант: **Шульгин Виктор Федорович**
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и физической химии Таврической академии (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»

Официальные оппоненты: **Кукушкин Вадим Юрьевич**,
доктор химических наук, член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой физической органической химии Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»

Сидоров Алексей Анатольевич
доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории химии координационных полиядерных соединений ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Луков Владимир Викторович
доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической и коллоидной химии ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток

Защита состоится 26 ноября 2015 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.101.10, созданного на базе ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 231.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Кубанского государственного университета по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, [http:// www.kubsu.ru](http://www.kubsu.ru)

Автореферат разослан «___» _____ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Ф.А. Колоколов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние годы повышенный интерес вызывают исследования в области конструирования координационных соединений с заданными свойствами и поиск корреляций между их структурой 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.

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 триболюминесцентные 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. 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 соединений. Полиядерные комплексы триазола в зависимости от состава и строения могут проявлять уникальные магнитные, оптические и сорбционные свойства, однако рациональный дизайн таких соединений остается нерешенной задачей.

Настоящая диссертационная работа выполнена в рамках плана научных исследований кафедры общей и физической химии Таврической академии (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского» (номера госрегистрации 0106U001316, 0111U000685), гранта РФФИ 15-03-02769 и государственного задания на

выполнение научных работ Министерства образования и науки Российской Федерации (тема 2015/701-15).

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 молекулярная 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 $Cu(N-N)_2Cu$, 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.

Теоретическое и 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-5H-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 pH-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.

Результаты проведенных исследований используются при проведении научно-исследовательских работ в Институте общей и неорганической химии РАН (Москва) и ФБУ «Севастопольский ЦСМ» (г. Севастополь), проведении научных исследований и учебной работы в Крымском федеральном университете имени В.И. Вернадского (г. Симферополь), Томском

государственном университете, Кубанском государственном университете (г. Краснодар).

Методы исследования: элементный и термогравиметрический анализы, спектральные методы (ИКС, ЯМР, УФ, ЭПР, люминесцентная спектроскопия), рентгеноструктурный анализ, методы магнетохимического эксперимента.

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 спейсерированных пиридилтриазолов и их прекурсоров.

Личный вклад соискателя заключается в определении общей тематики исследования, постановке цели и задач, а также путей их решения. Автором сформулирована 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 ФГАОУ ВО «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), 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 (Медицинская академия им. С.И. Георгиевского Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского).

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.

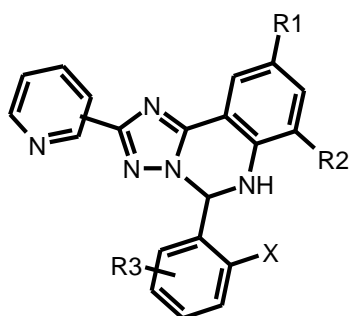
Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи исследования, показана научная новизна и области практического применения полученных результатов.

В первой главе приведены анализ литературных данных о способах координации лигандов на основе 1,2,4-триазола, методы синтеза полиядерных кластеров на основе пиридилтриазолов, а также данные о люминесцентных свойствах координационных соединений функционализированных триазолов.

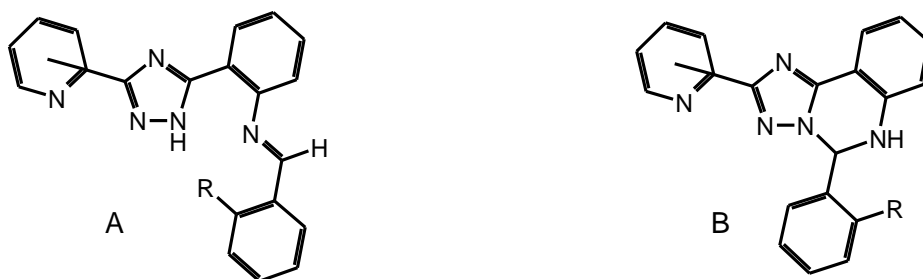
Во второй главе описаны методики синтеза лигандов и координационных соединений на их основе, а также методика физико-химических методов исследования синтезированных соединений.

Третья глава посвящена описанию синтеза, строения, физико-химических и биологических свойств функционализированных 1,2,4-триазолов следующего строения и координационных соединений d^{10} -металлов на их основе.



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 = 5-Br, X = OH, 2-Py;
 H₂L12 - R1 = R2 = H, R3 = 4-OH, X = OH, 2-Py; L13 - R1 = R2 = R3 = X = H, 2-
 Py.

Синтез H₂L1-H₂L12 и L13 проводили конденсацией 3-(пиридинил)-5-(2-аминофенил)-1,2,4-триазолов с ароматическими альдегидами. Расположение заместителей в исходном соединении позволяет ожидать два типа продуктов конденсации с линейной (**A**) и циклической (**B**) формами.



Исследование строения лигандов методами ЯМР-спектроскопии позволяет сделать вывод о реализации в растворах циклической формы. Для ПМР-спектров функционализированных триазолов данного типа характерен сигнал протона группы С⁶-Н дигидротриазиндолизинового кольца в области 7,10-7,25 м.д. При этом отсутствует синглетный сигнал атома водорода области 8,7-9,3 м.д., характерный для азометиновой группы. В спектрах отсутствует сигнал атома водорода триазольного цикла, обычно проявляющийся в области 13-14

м.д., и наблюдается сигнал атома водорода вторичного амина при 6,99-6,78 м.д. Сигналы атома углерода C^6-H в спектрах ЯМР- ^{13}C наблюдаются в области 67 м.д., в то время как сигналы атома углерода группы $CN=N$, которые обычно лежат в области 157-164 м.д., не регистрируются. Молекулярная структура 5-фенил-2-пиридил-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизина установлена по данным рентгеноструктурного анализа (Рисунок 1).

5-Фенил-2-пиридил-7,8-бензо-6,5-ди-гидро-1,3,6-триазаиндолизины проявляют малоинтенсивную однополосную флуоресценцию в твердом состоянии. Растворы соединений в ДМСО характеризуются довольно интенсивной люминесценцией с обычными для органических соединений стоксовскими сдвигами. В спектрах люминесценции указанных триазолов наблюдается широкая полоса, обусловленная электронным переходом между граничными орбиталями.

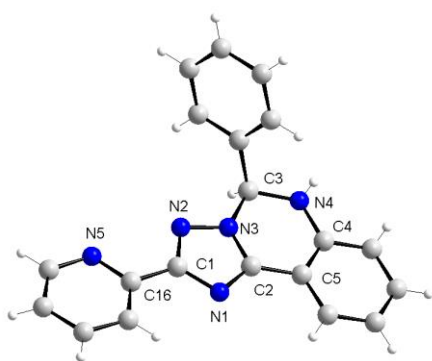


Рисунок 1. Молекулярное строение 5-фенил-2-пиридил-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизина.

Положения максимумов излучения пиридин-2-ил и пиридин-3-ил производных мало чувствительно к природе растворителя и лежат в интервале 430-450 нм. При этом люминесцентные характеристики 5-(2-гидроксифенил)-2-(пиридин-4-ил)-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизина демонстрируют ярко выраженную сольвохромную зависимость, смещаясь в красную область при увеличении полярности растворителя. Кроме этого для указанных соединений наблюдается уменьшение интенсивности излучения при использовании Н-донорных растворителей, таких как спирты и смесь ДМСО-вода.

Смещение максимума и изменение интенсивности излучения растворов 5-(2-гидроксифенил)-2-(пиридин-4-ил)-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизина и 5-(2-гидроксифенил)-2-(пиридин-2-ил)-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизина в присутствии ионов цинка позволяет использовать данные соединения в качестве флуоресцентных сенсоров. Селективность функционализированных триазолов является следствием различия форм лигандов в координационных соединениях с цинком и другими металлами: большинство металлов в растворах координируются с циклической формой лиганда, в то время как присоединение ионов цинка приводит к переходу лиганда в линейную форму, что подтверждается данными ЯМР-спектроскопии.

С целью определения особенностей координации триазолов, а также изучения фотолюминесценции комплексов в твердом состоянии синтезированы и исследованы координационные соединения Zn, Cu(II), Ag(I), Cd с H_2L1-H_2L12 и L13. Было установлено, что способ координации лиганда определяется расположением донорных центров и природой металла-комплексообразователя.

Отсутствие дополнительных донорных атомов в фенильном кольце приводит к кристаллизации комплексов с циклической формой лиганда. Введение гидроксигруппы в альдегидный фрагмент позволяет реализоваться как циклической (комплекс кадмия), так и линейной форме триазола (комплексы цинка и меди(II)).

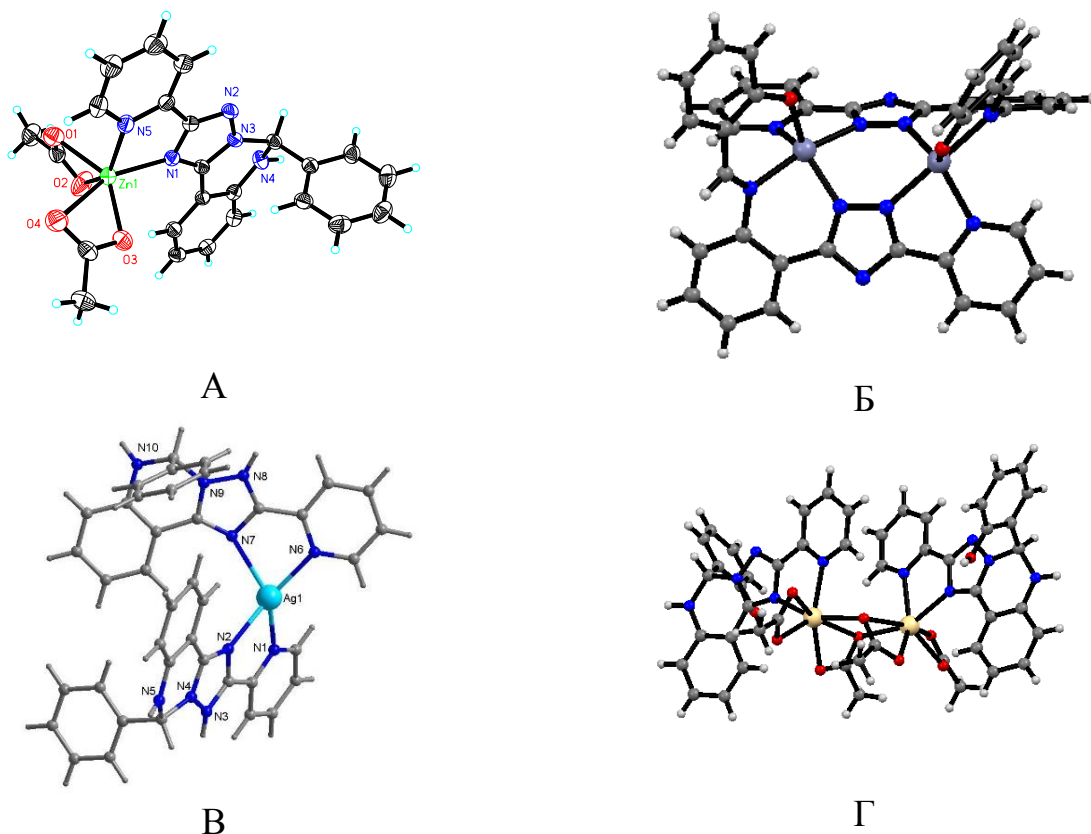


Рисунок 2. Структура координационных соединений А - цинка с 5-фенил-2-(пиридин-2-ил)-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизином, Б - цинка с 5-(2-гидроксифенил)-2-(пиридин-2-ил)-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизином, В - серебра(I) с 5-фенил-2-(пиридин-2-ил)-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизином, Г - кадмия с 5-(2-гидроксифенил)-2-(пиридин-2-ил)-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизином.

Взаимодействие пиридин-3-ил и пиридил-4-ил производных с ацетатом цинка приводит к кристаллизации полимерных комплексов с азометиновой формой лиганда. Структура комплекса на основе 5-(2-гидроксифенил)-2-(пиридин-4-ил)-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизина, установленное по данным РСА показано на рисунке 3.

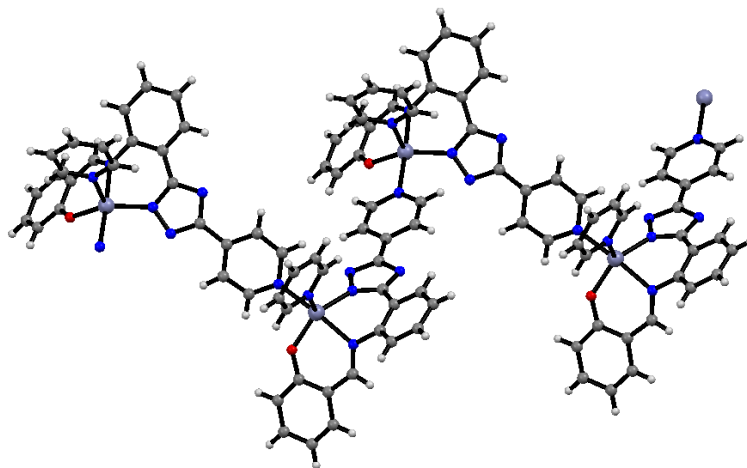


Рисунок 3. Фрагмент полимерной цепочки комплекса цинка с 5-(2-гидрокси-фенил)-2-(пиридин-4-ил)-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триаза-индолизином.

Кроме целевых комплексов в ряде случаев удалось выделить 2-(2'-пиридил)-1,4-дигидро-5Н-1,3,4-бензотриазепин-5-он в качестве продукта гидролитической трансформации лиганда. Варьирование природы соли и соотношения реагентов показало, что выход бензотриазепин-5-она уменьшается в ряду $Zn > Ag > Cd$, достигая максимального значения (61%) для сульфата цинка.

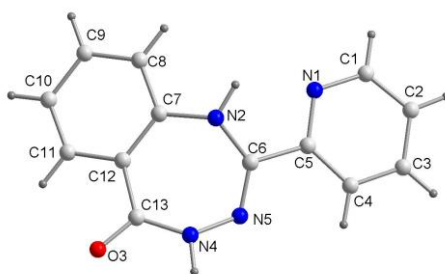


Рисунок 4. Строение молекулы 2-(2'-пиридил)-1,4-дигидро-5Н-1,3,4-бензотриазепин-5-она.

Синтезированные координационные соединения проявляют слабую люминесценцию в растворах и довольно интенсивную в твердом состоянии. Для комплексов с циклической формой лиганда максимум люминесценции расположен в диапазоне 450-460 нм и практически не смещается по сравнению со свободным триазолом. Координация органического лиганда приводит к усилению интенсивности излучения (рисунок 5) в несколько раз. Для комплексов цинка с азометиновой формой лиганда наблюдается значительный батохромный сдвиг (до 60 нм) по сравнению с циклическими аналогами. Квантовый выход для твердых образцов (таблица 1) лежит в диапазоне 10-30 %.

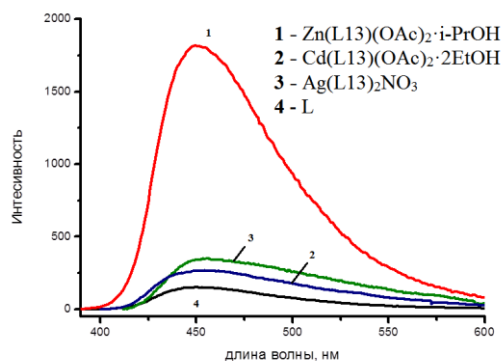


Рисунок 5. Спектры фотолюминесценции твердых образцов 5-фенил-2-(пиридин-2-ил)-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизин и координационных соединений цинка, кадмия и серебра(I) на его основе.

Таблица 1.

Фотофизические и термические характеристики координационных соединений с 5-фенил-2-(пиридин-2-ил)-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизинами.

Комплекс	Поглощение $\lambda_{\text{макс}}$ нм	Излучение $\lambda_{\text{макс}}$ нм	Квантовый выход, Q %	Время жизни, нс	$T_{\text{разл}}$ °C
$\text{Zn}_2(\text{L}1)_2 \cdot 0,5\text{EtOH}$	407	494	34,6	5,2	410
$\text{ZnL}2 \cdot \text{EtOH}$	336, 426	477	28,4	2,1	390
$\text{ZnL}3 \cdot \text{EtOH}$	395	485	1,2	0,9	390
$\text{Zn}_2(\text{L}4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$	416	506	10,9	3,1	430
$\text{Zn}_2(\text{L}5)_2 \cdot \text{EtOH}$	401	512	3,3	2,3	420
$\text{Zn}_2(\text{L}6)_2 \cdot \text{EtOH}$	404	510	12,9	2,8	360
$\text{Zn}_2(\text{L}7)_2 \cdot \text{EtOH}$	405	510	19,9	2,9	400
$\text{Zn}_2(\text{L}8)_2 \cdot \text{EtOH}$	412	503	7,9	2,1	440
$\text{Zn}_2(\text{L}9)_2 \cdot 2\text{EtOH}$	404	508	15,3	2,9	430
$\text{Zn}_2(\text{L}10)_2 \cdot \text{EtOH}$	408	504	17,9	4,2	400
$\text{Zn}_2(\text{L}11)_2 \cdot 2\text{EtOH}$	401	492	10,6	4,9	440
$\text{Zn}_2(\text{L}12)_2 \cdot 2\text{EtOH}$	398	490	3,1	1,9	300
$\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L}1)_2(\text{CH}_3\text{COO})$	294, 358	455	*	0,6	190
$\text{Zn}(\text{L}13)(\text{OAc})_2 \cdot \text{i-PrOH}$	287, 353	450	12,5	1,6	210
$\text{Cd}(\text{L}13)(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{EtO}$	288, 355	458	*	0,8	200
$\text{Ag}(\text{L}13)_2\text{NO}_3$	286, 368	455	*	1,1	210

* не измерялись

Биядерные координационные соединения цинка с азометиновой формой триазола проявляют фотофизические свойства, кардинально отличающиеся от свойств комплексов с циклической формой лиганда. Спектры люминесценции комплекса лиганда H_2L1 и $Zn_2(L1)_2 \cdot 0,5EtOH$ приведены на рисунке 6. При переходе от H_2L1 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. Широкая полоса в спектре фотолюминесценции комплекса обусловлена переносом энергии между высшей занятой и низшей вакантной молекулярными орбиталями. Теоретические расчеты показывают, что наряду с интенсивными электронными переходами в лиганде, реализуются также более слабые переходы с переносом заряда, которые соответствуют возбуждению комплекса в низшие S_1^* и S_2^* состояния, проявляющиеся в виде уширения справа на основной полосе люминесценции.

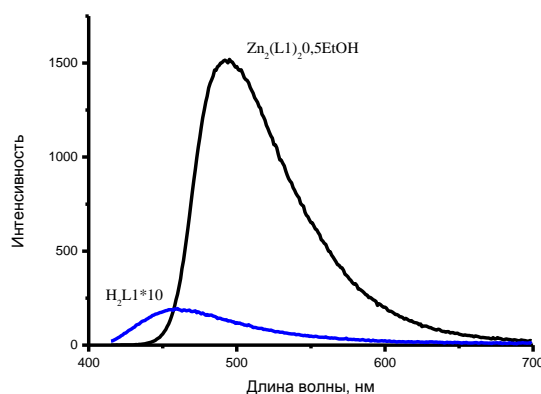


Рисунок 6. Спектры фотолюминесценции H_2L1 и $Zn_2(L1)_2 \cdot 0,5EtOH$.

Варьирование положения атома азота в пиридинском фрагменте оказывает существенное влияние на фотофизические характеристики. Наилучшие показатели яркости были получены для пиридин-2-ил и пиридин-3-ил производных, в то время как 4-пиридинское производное демонстрирует низкую интенсивность излучения. Время жизни возбужденного состояния твердых образцов лежит в наносекундном интервале, что указывает на флуоресцентный характер излучения.

Термическую устойчивость комплексов цинка оценивали по температурам начала окисления, определенным по данным термического анализа. Среди изученных соединений наименьшей термической устойчивостью обладают комплексы цинка с циклической формой лиганда, температуры начала разложения этих соединений составляют 160-200 °С. Координационные соединения с азометиновой формой демонстрируют большую устойчивость,

после удаления сольватных молекул этанола комплексы не разрушаются вплоть до температур 360-440 °С.

Проведенные исследования показали, что биядерные комплексы цинка демонстрируют хорошие люминесцентные и термические характеристики, что является необходимым условием для создания электролюминесцентных ячеек. При исследовании электролюминесцентных свойств ячейки ИТО/PEDOT/ $Zn_2(L1)_2 \cdot 0,5EtOH$: PVC/LiF/CaMg/Ag выявлено, что под действием приложенного постоянного напряжения появляется сине-зеленое свечение с $\lambda_{\text{мак}} = 493$ нм (рисунок 7). Интенсивность электролюминесценции резко увеличивается при незначительном повышении напряжения свыше порогового значения ($U_{\text{пор}} \sim 6$ В). Следует отметить, что при многочисленных измерениях ВАХ и ВЯХ (рисунок 8) электролюминесценция появлялась практически при одних и тех же значениях напряжения, что свидетельствует о достаточно высокой электростабильности комплекса.

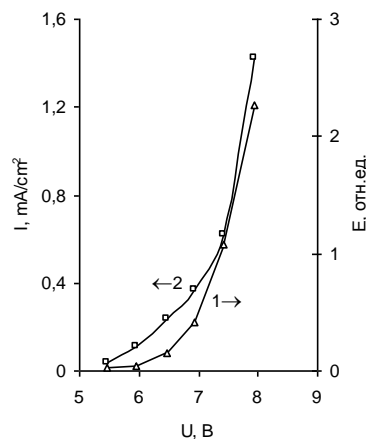
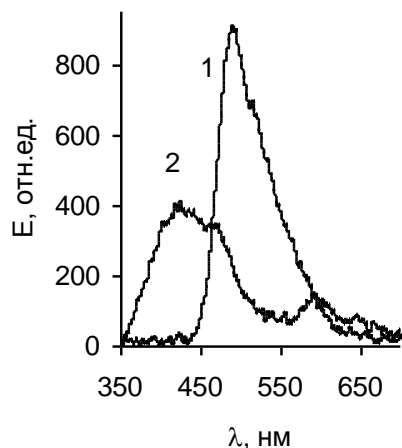
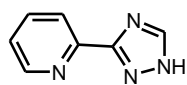


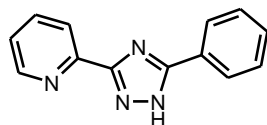
Рисунок 7. Спектры электролюминесценции ячеек: 1-ИТО/PEDOT/ $Zn_2(L1)_2 \cdot 0,5EtOH$: PVC/ LiF/CaMg/Ag, 2- ИТО/ PEDOT /PVC/ LiF/CaMg/Ag.

Рисунок 8. ВЯХ (1) и ВАХ (2) ячейки ИТО/PEDOT/ $Zn_2(L1)_2 \cdot 0,5EtOH$: PVC/LiF/CaMg/Ag.

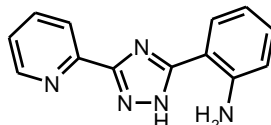
В четвёртой главе приведены результаты исследования гетеролигандных комплексов состава $Ln(diket)_3L$, где Hdiket - ацетилацетон и дибензоилметан; Ln - Dy(III), Nd(III), Tb(III), Gd(III), Eu(III), Yb(III), Er(III), L - триазолы следующего строения:



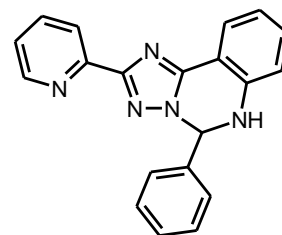
L20



L21



L22



L13

Целевые комплексы были получены с высокими выходами при взаимодействии эквимольных количеств гидратов $\text{Ln}(\text{diket})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и соответствующих триазолов. Состав комплексов установлен по данным элементного и термогравиметрического анализа. Строение комплексов установлено по данным РСА. Координационные соединения с L13 содержат лиганд в циклической форме. Разное пространственное расположение фенильного заместителя приводит к разному способу упаковки молекул в кристаллической решетке. Для триацетилацетонатных аддуктов это приводит к образованию пористой структуры с каналами, вытянутыми вдоль оси $0C$ (рисунок 9).

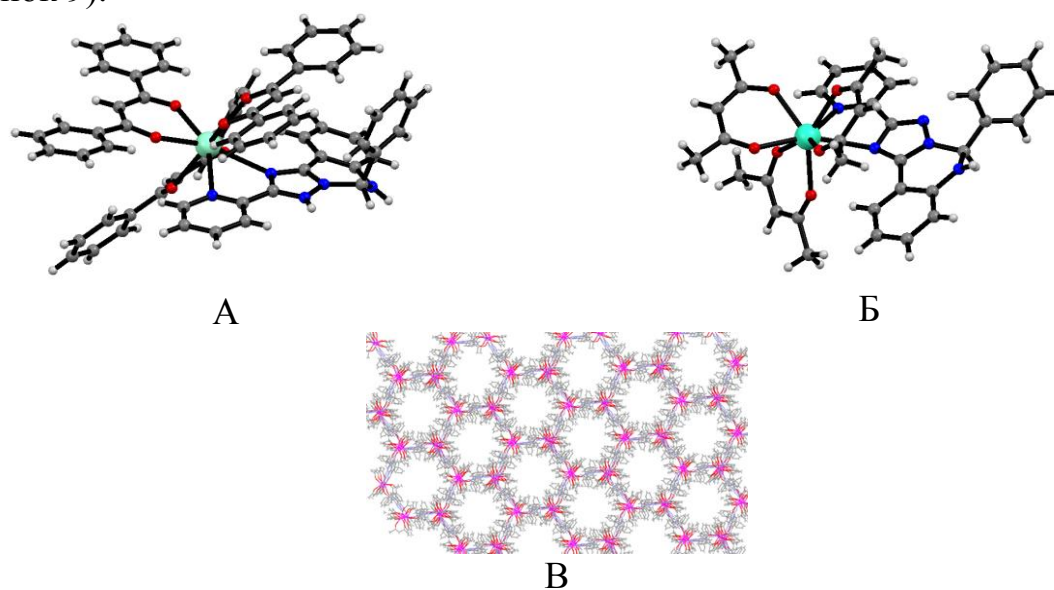


Рисунок 9. Молекулярное строение аддуктов трисдобензоилметаната европия - А, триацетилацетоната тербия - Б и 5-фенил-2-пиридил-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизина. В - фрагмент кристаллической решетки аддукта триацетилацетоната тербия и 5-фенил-2-пиридил-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизина.

Исследование строения аддуктов дикетонатов лантанидов с пиридилтриазолами показало, что данные лиганды могут выступать структурными аналогами 1,10-фенантролина - наиболее распространенного дополнительного лиганда-сенсibilизатора в люминесцентных комплексах 4f-металлов. Для оценки возможности переноса энергии от пиридилтриазолов на излучающий уровень лантанида определены энергии триплетных уровней данных соединений. Полученные значения ($25000\text{-}30000\text{ см}^{-1}$) указывает на принципиальную возможность переноса энергии для большинства лантанидов.

Исследование фотофизических свойств полученных комплексов показало, что присоединение пиридилтриазолов приводит к значительному увеличению интенсивности люминесценции по сравнению с $\text{Ln}(\text{Dbm})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Сенсibilизирующий эффект сопоставим, а в ряде случаев превышает эффект от присоединения фенантролина (таблица 2).

Таблица 2.

Сравнительная характеристика интенсивности люминесценции аддуктов трисдибензоилметанатов лантанидов и 5-фенил-2-пиридил-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизина и фенантролина.

	L20	L21	L22	L13
Eu	0,95*	2,5	0,44	11
Sm	0,23	0,36	0,22	1,1
Yb	2,1	6,5	1,1	8,5
Nd	1,3	3,5	0,8	6,3
Er	1,1	3,0	0,4	2,1

* $I(Ln(Dbm)_3L) / I(Ln(Dbm)_3Phen)$

Лучшие характеристики получены для комплексов с европия и тербия с L13, для которых квантовый выход достигает 54 и 57 % соответственно. Время жизни и значения квантовых выходов представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Квантовый выход (Q) и время жизни (τ) некоторых комплексов $Ln(diket)_3L$.

$Ln(diket)_3L$	Acac				Dbm			
	L21		L13		L21		L13	
	Q %	τ мкс	Q %	τ мкс	Q %	τ мкс	Q %	τ мкс
Eu	4,5	675	44	722	6,9	744	54	1015
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

Проанализированы факторы, определяющие интенсивность люминесценции. Наиболее важными являются вытеснение молекул воды из внутренней координационной сферы, высокий коэффициент экстинкции лигандов и низкая симметрия координационного полиэдра, снимающая запрет на $f-f$ электронные переходы. В пользу данного предположения свидетельствуют результаты рентгеноструктурного анализа, штарковское расщепление большинства полос, а также значения параметров Джадда, рассчитанные для комплексов европия. Меньший сенсibiliзирующий эффект пиридилтриазолов для ионов Sm(III), Yb(III) и Nd(III) связан с низкой эффективностью переноса энергии возбуждения от лиганда на металл, проявляющейся в появлении молекулярной флуоресценции в комплексах с данными металлами.

Изоструктурность комплексов серии $Ln(acac)_3L13$ позволяет получать твердые растворы с равномерным распределением люминесцирующих центров, несвязанных друг с другом. Гетероядерные системы $Eu_xTb_{1-x}(acac)_3L13$ были получены аналогично моноядерным с использованием смеси солей лантанидов

с заданным соотношением металлов. Были исследованы три твердых раствора состава $\text{Eu}_{0,75}\text{Tb}_{0,25}(\text{acac})_3\text{L13}$, $\text{Eu}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}(\text{acac})_3\text{L13}$ и $\text{Eu}_{0,25}\text{Tb}_{0,75}(\text{acac})_3\text{L13}$. Спектры люминесценции полученных систем представлены на рисунке 10. Как видно из рисунка при эквимолярном соотношении Eu/Tb интенсивность излучения ионов европия намного превышает ионную люминесценцию тербия, что указывает на частичный перенос энергии между ионами. Только для соотношения $\text{Eu}/\text{Tb} = 1/3$ интегральная интенсивность переходов примерно совпадает. Визуально люминесценция $\text{Eu}_{0,25}\text{Tb}_{0,75}(\text{acac})_3\text{L13}$ регистрируется в виде желтого излучения. Для получения белых люминофоров необходима комбинация синего, зеленого и красного цветов. Было установлено, что комплекс $\text{La}(\text{acac})_3\text{L13}$ проявляет голубое свечение при облучении ультрафиолетовом излучением в результате флуоресценции координированного пиридилтриазола. Для гетерометальной системы $\text{La}_{0,6}\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,3}(\text{acac})_3\text{L13}$ было зарегистрировано практически белое излучение за счёт оптимального соотношения интенсивностей трех цветов. Очевидно, что варьирование состава тройной системы $\text{La}_x\text{Eu}_y\text{Tb}_z(\text{acac})_3\text{L13}$ является перспективным способом настройки цвета люминесценции.

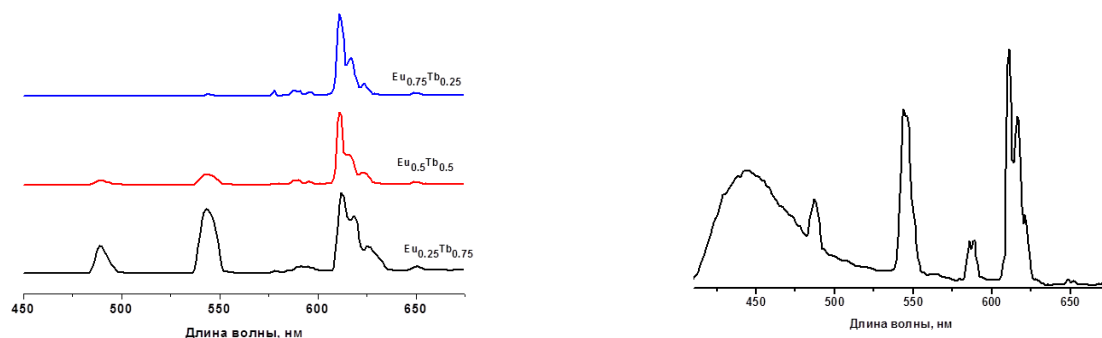
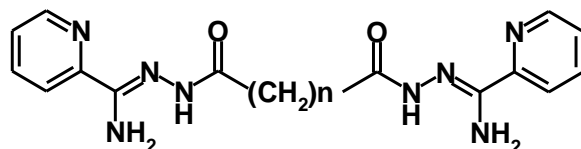


Рисунок 10. Спектры фотолюминесценции гетерометальных систем.

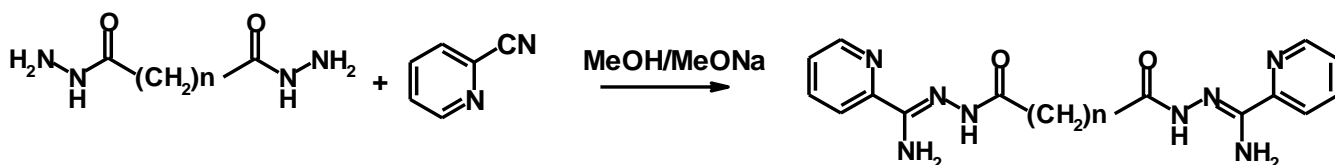
В пятой главе описаны синтез, строение и физико-химические свойства координационных соединений $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Tb}(\text{III})$, $\text{Gd}(\text{III})$, $\text{Dy}(\text{III})$ и $\text{Nd}(\text{III})$ с амидразонами следующего строения.



$\text{H}_2\text{L23}$ - $n = 0$, $\text{H}_2\text{L24}$ - $n = 1$,

$\text{H}_2\text{L25}$ - $n = 2$, $\text{H}_2\text{L26}$ - $n = 3$

Указанные амидразоны являются промежуточными соединениями при синтезе спейсированных пиридилтриазолов и были получены взаимодействием 2-цианопиридина и дигидразидов дикарбоновых кислот (от щавелевой до глутаровой) с хорошим выходом по следующей схеме.



Взаимодействие амидразонов H_2L24 - H_2L26 с перхлоратами $Cu(II)$, $Fe(II)$ и $Mn(II)$ приводит к образованию биядерных координационных соединений состава $Me_2(H_{2-x}L24-26)_x(H_2L24-26)_{2-x}(ClO_4)_{4-x} \cdot Solv$, где $x = 0$ или 1. Строение некоторых комплексов установлено рентгеноструктурным анализом. Все комплексы имеют катионное строение и построены по типу спейсерированных димеров с расстоянием между центральными атомами 6-8 Å (рисунок 11).

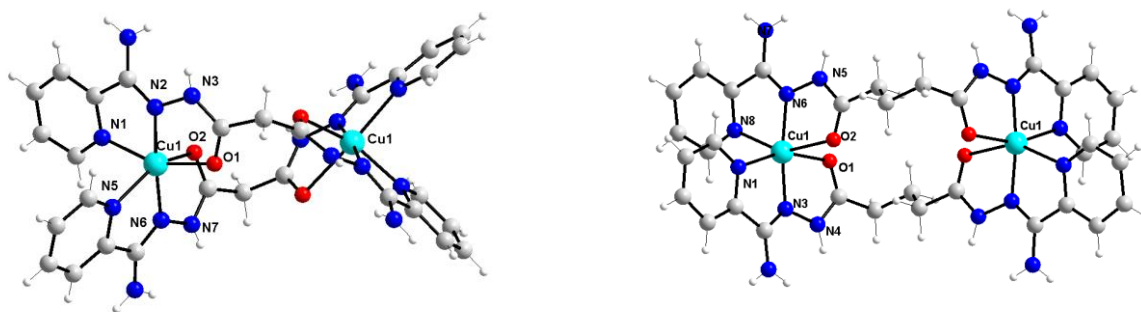


Рисунок 11. Строение комплексов $Cu_2(HL24)(H_2L24)(ClO_4)_3 \cdot CH_3CN \cdot H_2O$ (слева) и $Cu_2(H_2L26)_2(ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ (справа).

Несмотря на значительное расстояние между парамагнитными центрами в комплексах наблюдается реализация обменного антиферромагнитного взаимодействия между ионами меди(II). В пользу этого свидетельствует появление сигнала запрещенного перехода в спектрах ЭПР поликристаллических образцов. Анализ температурной зависимости магнитной восприимчивости дает значение параметра обмена $1,5-6 \text{ см}^{-1}$, что указывает на возможность переноса спиновой плотности через цепочку σ -связей алифатического мостика. Комплексы железа(II) интересны реализацией спиновых переходов. Если для димера с монометиленовым мостиком спиновый переход не наблюдается и комплекс остается в высокоспиновом состоянии в интервале 35-300 К, то для ди- и триметиленового аналогов наблюдается частичный спиновый переход в интервале 100-200 К.

Взаимодействие амидразонов малоновой и янтарной кислот с нитратами лантанидов также приводит к образованию катионных биядерных комплексов. Комплексы с монометиленовым спейсером по данным РСА имеют дискретное строение, в то время как для диметиленовых производных биядерные фрагменты соединены в полимерную цепочку за счет мостиковой функции нитрат-аниона. Взаимодействие биспиколилоксалиламидразона с нитратами диспрозия, тербия и гадолиния приводит к образованию четырехядерных комплексов (рисунок 12).

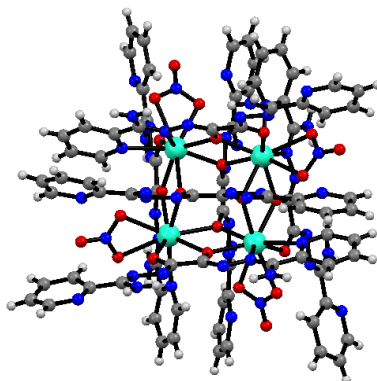


Рисунок 12. Строение четырехядерного комплексного катиона $[Dy_4(HL23)_4(H_2L23)_2(NO_3)_4]^{4+}$.

Изучение температурной зависимости магнитной восприимчивости гадолиниевого комплекса показало реализацию слабых обменных взаимодействий между центральными атомами ($g = 1,997$, $-2J = 0,0417 \text{ см}^{-1}$). Для комплекса диспрозия обнаружена полевая зависимость как действительной так и мнимой частей динамической магнитной восприимчивости (рисунок 13), указывающая на проявление молекулярного магнетизма с параметрами $\tau = 4,03 \cdot 10^{-8} \text{ с}$ и $U_{\text{eff}} = 33 \text{ К}$.

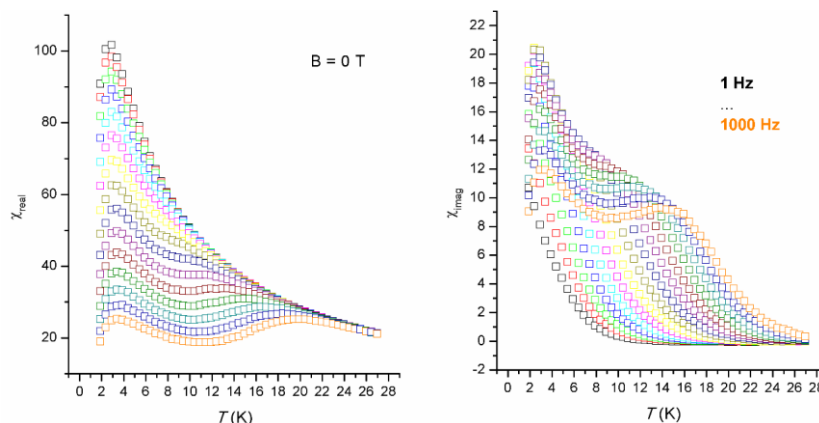
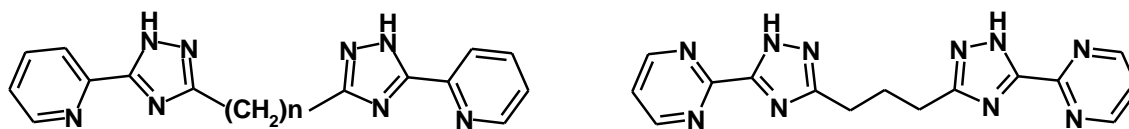


Рисунок 13. Температурная зависимость действительной и мнимой частей магнитной восприимчивости комплекса $[Dy_4(HL23)_4(H_2L23)_2(NO_3)_4]^{4+}$ в осциллирующем магнитном поле.

В шестой главе приведены результаты исследования способов координации спейсированных пиридилтриазолов и свойств координационных соединений на их основе. При этом ставилась задача исследования факторов определяющих возможность получения полиядерных комплексов, а также изучение факторов, определяющих обмен между парамагнитными центрами. Биспиридинтриазолилалканы получали циклизацией соответствующих амидразонов путем нагревания выше температуры плавления или кипячением в этиленгликоле. Спейсированные триазолы охарактеризованы данными ИК, УФ, ЯМР-спектроскопии. Строение H_2L29 и H_2L30 установлено рентгеноструктурным анализом (рисунок 14).



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

H₂L31

Конформационная подвижность полиметиленового мостика и наличие кислых атомов водорода в триазольном кольце определяют многообразие способов координации спейсерированных триазолов. Были изучены координационные соединения меди(II), полученные взаимодействием соответствующих солей с H₂L27-30 в различных средах.

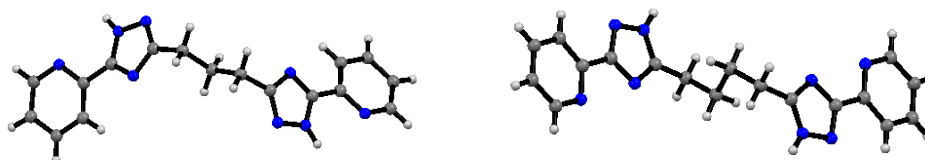


Рисунок 14. Молекулярное строение 1,3-бис(5-пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)пропана и 1,4-бис(5-пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)-бутана.

Взаимодействие H₂L28-30 с хлоридом и перхлоратом меди(II) в слабокислом растворе приводит к кристаллизации моноядерных комплексов с молекулярной формой лиганда (рисунок 15).

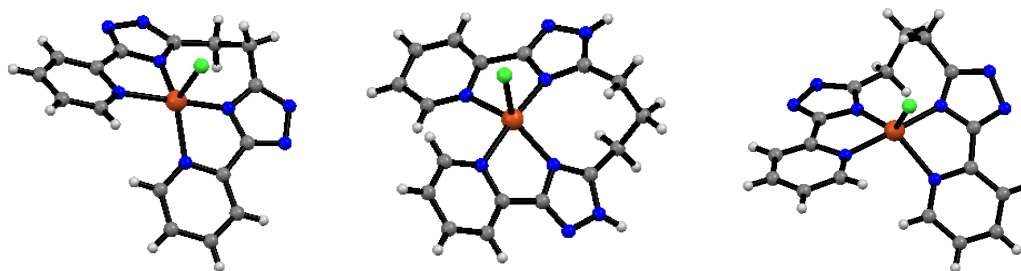


Рисунок 15. Структура моноядерных комплексов меди(II) с H₂L28-30.

Уменьшение длины спейсера до одного метиленового звена в лиганде H₂L27 приводит к образованию четырехядерных комплексов при взаимодействии с перхлоратом меди(II) и нитратом кобальта(II). Оба координационных соединения содержат триазол в молекулярной форме, но отличаются способом координации лиганда (рисунок 16).

Реакции комплексообразования протекающие в слабощелочной среде приводят к образованию комплексов с депротонированной формой лигандов для H₂L27 и H₂L29. В роли основания могут выступать не только гидроксид натрия и калия, но и оксалат калия и сам лиганд. Продуктом взаимодействия

перхлората меди(II) с H_2L27 является трехядерный комплекс, в котором ионы меди(II) соединены двойным N1,N2-триазольным мостиком и находятся на расстоянии 4,011 Å друг от друга (рисунок 17).

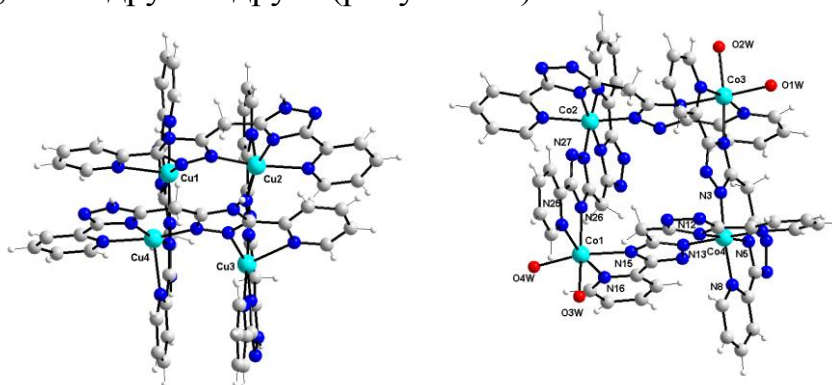


Рисунок 16. Структура четырехядерных комплексов меди(II) и кобальта(II) с H_2L27 .

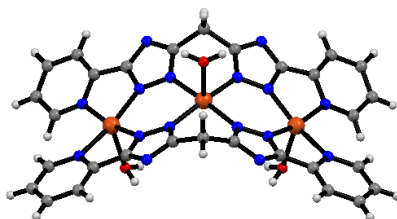


Рисунок 17. Структура комплексного катиона $[Cu_3(L27)_2(H_2O)_3]^{2+}$.

Для 1,3-(бис(5-(2-пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)пропана было выделено три комплекса с депротонированной формой лиганда (рисунок 18).

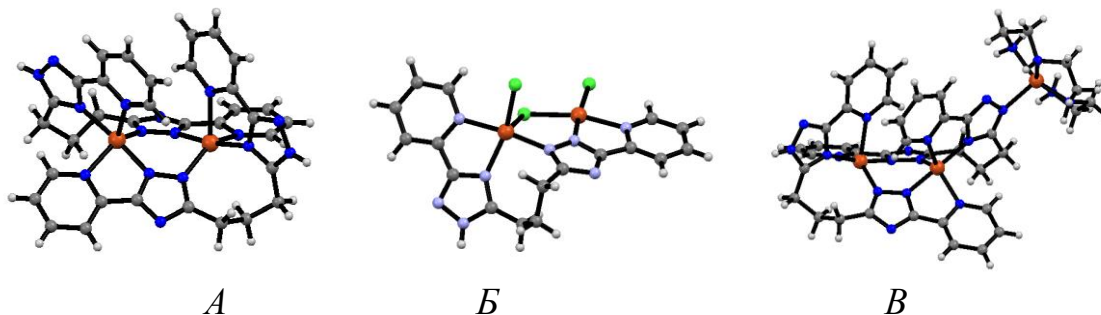


Рисунок 18. Комплексы $[Cu_2(HL29)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ - А, $[Cu_2(HL29)Cl_3]$ - Б, $[Cu_2(HL29)(L29)Cu(teta)](ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$ - В с депротонированной формой H_2L29 .

Отличительной чертой координационных соединений с двойным триазольным мостиком является непланарное строение металлоцикла $Cu(N-N)_2Cu$, ранее не описанное для комплексов с пиридилтриазолами.

Среди факторов, определяющих способ координации спейсерированных триазолов, при исследовании взаимодействия солей меди(II) с 1,3-(бис(5-(2-пиридин)-1,2,4-триазол-3-ил)пропаном было обнаружено влияние внешнесферного аниона. Несмотря на одинаковые условия

комплексообразования, использование $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ и CuCl_2 приводит к образованию моно-, би- и пентаядерного комплекса соответственно (рисунок 19).

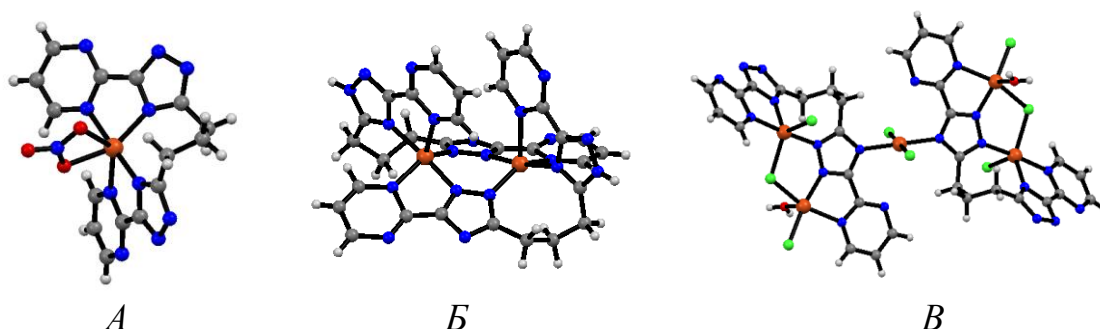


Рисунок 19. Комплексы меди(II) с 1,3-(бис(5-(2-пиримидин)-1,2,4-триазол-3-ил)пропаном): $[\text{Cu}_2(\text{HL31})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ - А, $[\text{Cu}_2(\text{HL31})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - Б, $[\{\mu\text{-CuCl}_2\}\{\mu\text{-Cl}\}\{\text{Cu}(\text{HL31})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2\}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ - В.

Таблица 4.

Значение параметров обмена для полиядерных комплексов меди(II)

Соединение	$-2J$, см^{-1}	$d(\text{Cu} \dots \text{Cu})$, Å	Способ координации триазольного кольца
$[\text{Cu}_2(\text{HL29})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	93	3,814	$\mu\text{-N1N2}$
$[\text{Cu}_2(\text{HL29})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	95	3,804	$\mu\text{-N1N2}$
$[\text{Cu}_3(\text{L27})_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	138	4,011	$\mu\text{-N1N2}$
$[\text{Cu}_2(\text{HL31})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	84	3,790	$\mu\text{-N1N2}$
$[\text{Cu}_2(\text{HL29})(\text{L29})\text{Cu}(\text{teta})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	93	3,749	$\mu\text{-N1N2}$
	2,7	6,349	$\mu\text{-N1N4}$
$[\text{Cu}_2(\text{HL29})\text{Cl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	18	3,779	$\mu\text{-N1N2}$
$[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L27})_4](\text{ClO}_4)_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	70	3,960	$\mu\text{-N1N2}$
$[\mu\text{-CuCl}_2(\mu\text{-Cl}\{\text{Cu}_2(\text{HL31})_2\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}\})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	22	3,718	$\mu\text{-N1N2}$
	1,65	5,748	$\mu\text{-N1N4}$

Исследование спектров ЭПР и температурных зависимостей магнитных восприимчивости полиядерных комплексов меди(II) показывает реализацию антиферромагнитного взаимодействия между парамагнитными центрами. Параметр обмена зависит от способа координации триазольно цикла, уменьшаясь при переходе от координации $\mu\text{-N1N2}$ к $\mu\text{-N1N4}$. Искажение металлоцикла в комплексах с двойным мостиком не является критическим фактором, определяющим интенсивность обмена, а действует в совокупности с другими геометрическими параметрами, задавая эффективность перекрывания магнитных орбиталей катионов меди(II) с орбиталями мостикового триазольного гетероцикла.

Дитопный способ координации спейсерированных триазолов реализуется только при использовании оксалат-аниона в качестве дополнительного лиганда, определяющего жесткость структуры. Биядерные комплексы кобальта(II), никеля(II), железа(II) и меди(II) общей формулы $[Me_2(H_2L)_2(\mu-Ox)](ClO_4)_4 \cdot nSolv$ были получены для H_2L29 и H_2L30 . Комплексы имеют centrosymmetrichное строение с расстоянием металл - металл 5,39-5,57 Å (рисунок 20).

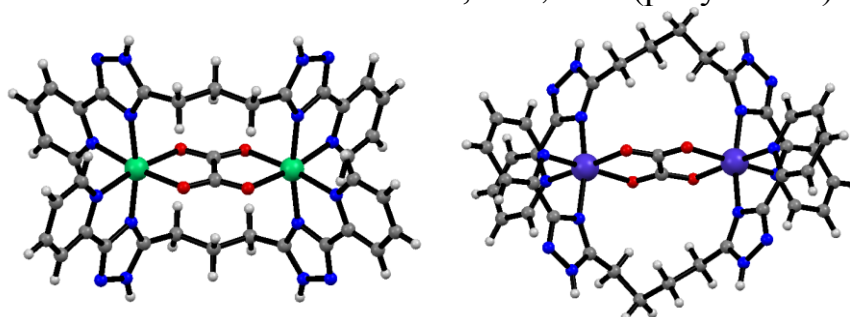


Рисунок 20. Строение комплексов $[Me_2(H_2L29)_2(\mu-Ox)](ClO_4)_4 \cdot nSolv$.

По данным магнетохимического эксперимента парамагнитные ионы связаны антиферромагнитными взаимодействиями, причем значение $-2J$ закономерно уменьшается в ряду $Fe(II) > Co(II) > Ni(II)$. Интересно отметить, что параметр обменного взаимодействия для координационного соединения меди(II) имеет наименьшее значение в исследуемом ряду комплексов. Это связано с тем, что Ян-Теллеровское искажение координационного полиэдра в медном комплексе приводит к ориентации магнитной $d_{x^2-y^2}$ орбитали, препятствующей переносу спиновой плотности через оксалатный мостик.

В седьмой главе представлены результаты исследования строения и физико-химических свойств координационных соединений лантанидов со спейсерированным триазолами. Синтезированы и охарактеризованы три класса соединений: гетеролигандные молекулярные комплексы $Ln(diket)_2HL$, гетеролигандные катионные комплексы $[Ln(acac)_2H_2L]X$ (X - хлорид или нитрат-анион) и молекулярные гомолигандные комплексы $[LnL27(HL27) \cdot H_2O] \cdot n H_2O$.

Гетеролигандные молекулярные комплексы были синтезированы двумя методами: взаимодействием гидратов трисдикетонатов лантанидов и соответствующего триазола, а также взаимодействием солей лантанидов дикетонатов и спейсерированных триазолов. По данным термогравиметрического анализа область термической устойчивости находится в пределах 245-400 °С и увеличивается с ростом длины полиметиленовой цепочки. Дальнейшее повышение температуры приводит к термической деструкции образца, переходящей в процесс выгорания органического остатка.

Строение некоторых комплексов было установлено по данным РСА. Во всех случаях спейсерированные триазолы координированы тетраденатно в монодепротонированной форме для молекулярных комплексов и молекулярной - для катионных соединений. Обращает на себя внимание, что длина связи Ln-Ntz меньше чем Ln-Npy, что определяет асимметрию ближайшего окружения

центрального атома. Отличительной чертой триазолов с три- и тетраметиленовыми спейсерами являются высокая экранирующая способность, препятствующая вхождению во внутреннюю координационную сферу молекул растворителей (рисунок 21).

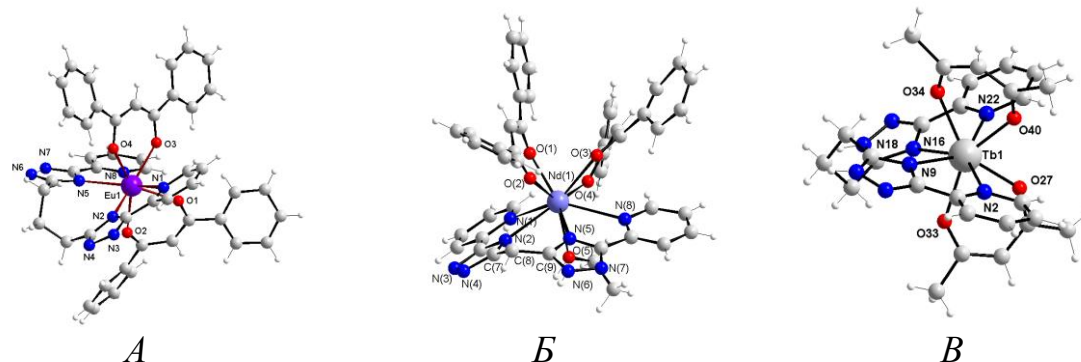


Рисунок 21. Структура гетеролигандных комплексов лантанидов: $Eu(dbm)_2HL29$ - А, $Nd(dbm)_2HL27 \cdot EtOH$ - Б, $[Tb(Acac)_2H_2L29]Cl$ - В.

Спектры поглощения растворов и диффузного отражения твердых образцов комплексов имеют одинаковый вид и содержат две широкие полосы с максимумом при 278-283 нм и 350-358 нм, отвечающую $\pi - \pi^*$ переходам триазольных лигандов и дикетонат-анионов соответственно. Узких полос, отвечающих $f-f$ переходам лантанидов, в спектрах не зарегистрировано, что указывает на поглощение УФ излучения исключительно органической частью комплекса. Измеренные по спектрам фосфоресценции гадолиниевых комплексов значения триплетных уровней спейсерированных триазолов составляет $22936-23112 \text{ см}^{-1}$, что делает возможной возбуждение ионной люминесценции для большинства лантанидов. Отличительной особенностью спектров люминесценции является увеличение интенсивности фотолюминесценции молекулярных комплексов $Ln(diket)_2HL$ при переходе от $Ln(Dbm)_3 \cdot nH_2O$, сопоставимая или превышающая интенсивность фотолюминесценции $Ln(Dbm)_3 \cdot Phen$ (таблица 5).

Таблица 5.

Сравнительная характеристика интенсивности люминесценции гетеролигандных комплексов $Ln(Dbm)_2HL$ и $Ln(Dbm)_3 \cdot Phen$.

Ln	H ₂ L27	H ₂ L28	H ₂ L29	H ₂ L30
Eu	8,8*	4,9	5,9	6,3
Sm	1,9	0,9	2,4	1,5
Nd	0,3	0,7	1,0	0,8
Yb	1,7	1,5	1,2	1,2
Er	1,2	3,2	6,9	6,3

* $I(Ln(Dbm)_2HL) / I(Ln(Dbm)_3 \cdot Phen)$

Анализ полученных данных показывает, что максимальной эффективностью люминесценции обладают комплексы европия. Варьирование заместителей в молекуле дикетона сказывается на фотофизических характеристиках твердых образцов комплексов европия с H₂L27 (таблица 6). Эффективность люминесценции определяется совокупностью двух факторов: высоким экранирующим эффектом спейсированного триазола, который возрастает с увеличением длины спейсера и эффективностью переноса энергии возбуждения от лигандов к излучающему уровню центрального атома. Показано, что эффективность переноса энергии определяется не только соотношением энергии триплетного уровня дикетонат-аниона и резонансного уровня иона европия, но и соотношением энергий триплетных уровней лигандов.

Отличительной особенностью катионных комплексов [Ln(acac)₂H₂L29]Cl является высокая растворимость не только в органических растворителях, но и в воде, что позволяет расширить области возможного применения таких соединений. Спектрально-люминесцентные характеристики катионных комплексов представлены в таблице 7. Измерение времени жизни в обычной и тяжелой воде показало отсутствие молекул растворителя во внутренней координационной сфере, что подтверждает высокий экранирующий эффект спейсированного триазола.

Таблица 6.

Значения квантового выхода (Q), эффективности переноса энергии возбуждения (η) и энергии триплетных уровней лигандов (E_T) для гетеролигандных комплексов

Комплекс	Q, %	η , %	E _T H ₂ L, см ⁻¹	E _T дикетонат- аниона, см ⁻¹	$\Delta(E_T)$, см ⁻¹
Eu(dbm) ₂ HL27	48,1	58,8	22936	20470	2466
Eu(dbm) ₂ HL28	26,5	41,4	23068	20470	2598
Eu(dbm) ₂ HL29	29,7	44,6	23095	20470	2625
Eu(dbm) ₂ HL30	32,1	50,6	23112	20470	2642
Eu(TFA) ₂ HL27	4,1	36,2	22936	22800	136
Eu(HFA) ₂ HL27	19,6	42,6	22936	22200	736
Eu(TTA) ₂ HL27	58	64,2	22936	20400	2536
Eu(BAA) ₂ HL27	14,1	32,2	22936	21370	1566
Eu(TEA) ₂ HL27	7,4	34,7	22936	22860	76
Eu(BTM) ₂ HL27	21,8	39,9	22936	22110	826

Таблица 7.

Квантовый выход и время жизни катионных комплексов $[\text{Ln}(\text{acac})_2\text{HL29}]\text{Cl}$.

Комплекс	Квантовый выход % Твердый образец/ раствор	Время жизни твердый образец, мкс	Время жизни в растворе $\text{H}_2\text{O}/$ D_2O , мкс
$[\text{Tb}(\text{acac})_2\text{H}_2\text{L29}]\text{Cl}$	38/7	1482	1034/1172
$[\text{Eu}(\text{acac})_2\text{H}_2\text{L29}]\text{Cl}$	16/4	1092	608/878
$[\text{Sm}(\text{acac})_2\text{H}_2\text{L29}]\text{Cl}$	4,5/1,1	51	-
$[\text{Dy}(\text{acac})_2\text{H}_2\text{L29}]\text{Cl}$	0,78/0,54	17	-
$[\text{Nd}(\text{acac})_2\text{H}_2\text{L29}]\text{Cl}$	0,33/0,27	0,8	-
$[\text{Yb}(\text{acac})_2\text{H}_2\text{L29}]\text{Cl}$	0,69/0,49	7,1	-

Согласно литературным данным, пиридилтриазолы являются перспективными материалами для создания электрон-транспортных слоев в электролюминесцентных устройствах. Высокая термическая устойчивость и эффективность люминесценции комплексов европия позволяет рекомендовать данные соединения в качестве материалов для ОЭЛУ. Причем наличие в составе комплексов пиридилтриазольного фрагмента позволяет создать ячейку без электрон-транспортного слоя. В качестве эмиттеров для ОЭЛУ были испытаны комплексы $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{HL27}$, $\text{Eu}(\text{TТА})_2\text{HL27}$, $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{HL29}$, $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{HL30}$. Тонкие пленки для первых двух комплексов в смеси с PVC были получены методом центрифугирования. Электролюминесцентные ячейки состава ИТО/NPB(40 нм)/PVC: $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{HL27}$ (60 нм)/ Alq_3 (30 нм)/LiF (2 нм)/Al (100 нм) и ИТО/NPB(40 нм)/PVC: $\text{Eu}(\text{TТА})_2\text{HL27}$ (60 нм)/ Alq_3 (30 нм)/LiF (2 нм)/Al (100 нм) генерируют излучение красного цвета при рабочем напряжении выше 8,8 В и 11,2 В соответственно. Максимальная яркость не превышает 130 Кд/м². Низкие показатели яркости, очевидно, связаны с низкими качествами пленки и неэффективным переносом энергии экситонов к комплексам, поскольку часть из них рекомбинирует непосредственно в PVC.

Пленки более высокого качества традиционно получают при вакуумном напылении. Этот метод оказался эффективным для комплексов $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{HL29}$, $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{HL30}$. ЭЛУ на их основе состава ИТО/NPB(40 нм)/ $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{HL29}$ (40 нм)/LiF (1 нм)/Al (100 нм) и ИТО/NPB(40 нм)/ $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{HL30}$ (40 нм)/LiF (1 нм)/Al (100 нм) демонстрируют более высокие показатели яркости достигая 455 Кд/м² (рисунок 22). Интересно отметить, что устройства полученные методом вакуумного напыления не содержат электрон-транспортный слой. Роль последнего выполняет сам комплекс. Для подтверждения этого утверждения была получена ячейка ИТО / NPB(40 нм) / $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{HL30}$ (40 нм) / Alq_3 (30 нм) / LiF (1 нм) / Al (100 нм), содержащая в качестве электрон-транспортного слоя

трисгидроксифинолилат алюминия - Alq_3 . Было установлено, что специальное введение Alq_3 не улучшает вольт-яркостные и вольт-амперные характеристики, и указывает на выполнение $Eu(Dbм)_2 \cdot HL30$ двойной функции: как эмиттера, так и электрон-транспортного материала.

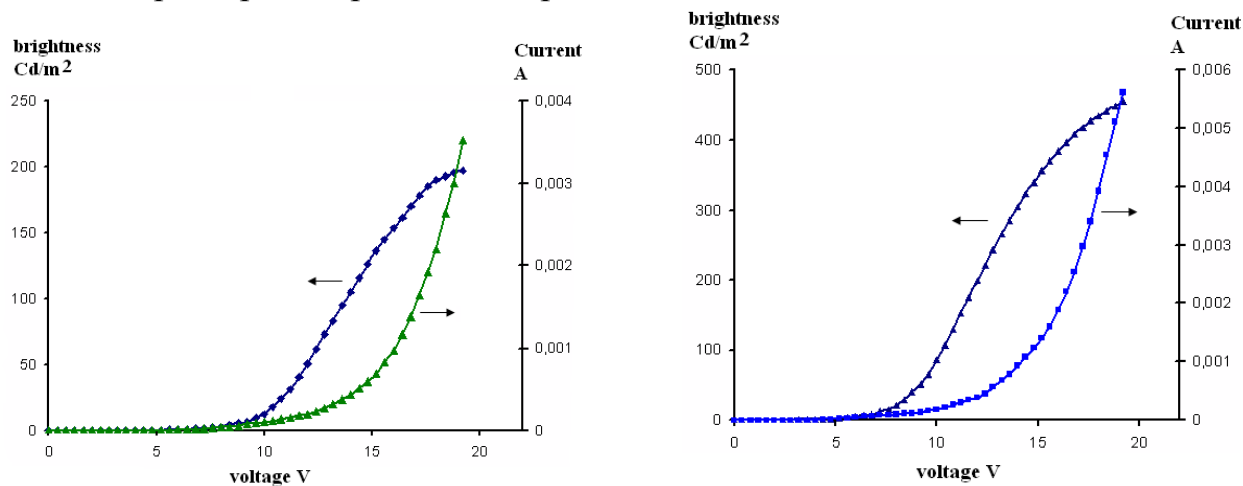


Рисунок 22. Вольт-амперные и вольт-яркостные характеристики двуслойных ЭЛУ.

Гомолигандные комплексы были получены взаимодействием одного эквивалента хлорида лантанида и двух эквивалентов H_2L27 в водно-спиртовом растворе при $pH = 8$ с образованием соединений состава $[LnL27(HL27) \cdot H_2O] \cdot n H_2O$. (Ln - Tb(III), Eu(III), Dy(III), Sm(III), Nd(III), Yb(III)). Для триазолов с большей длиной спейсера получить гомолигандные комплексы не удалось.

По данным термогравиметрического анализа комплексы устойчивы до температуры $80-95$ °С, дальнейшее увеличение температуры приводит к многоступенчатой десольватации: в интервале температур $80-140$ °С происходит удаление шести молекул воды и в диапазоне $190-205$ °С происходит удаление еще одной молекулы воды, причем процесс сопровождается значительным эндоэффектом при $195-200$ °С. После дегидратации следует область стабильности до $360-380$ °С, после которой начинается деструкция комплекса, переходящая в выгорание органической части молекулы.

По данным РСА комплексы изоструктурны. Молекулярная структура была решена для соединений Eu(III), Dy(III) и Nd(III). Два тетрадентатных лиганда связывают ионы лантанидов, образуя геликатную структуру, координируясь таким образом, чтобы минимизировать взаимодействие терминальных пиридиновых колец. Координационная сфера центрального атома образована восемью атомами азота молекул триазола и атомом кислорода молекулы воды. Координационный полиэдр имеет геометрию искаженной одношапочной антипризмы (рисунок 23).

В твердом состоянии комплексы проявляют слабую ионную люминесценцию (Таблица 8). Лучшие характеристики получены для комплекса тербия, что связано с оптимальным значением разницы энергии триплетного

уровня H_2L27 и излучающего уровня иона Tb(III) равное 2436 см^{-1} , что близко к оптимальному значению 2400 см^{-1} .

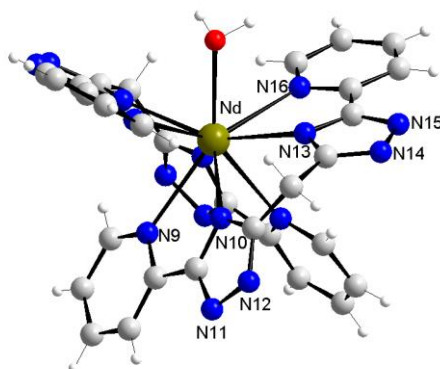


Рисунок 23. Структура комплекса $[Nd(HL27)(L27)H_2O] \cdot 6H_2O$.

Таблица 8

Люминесцентные характеристики комплексов $[Ln(HL27)(L27)H_2O]$.

Комплекс $Ln(L27)(HL27)$	Квантовый выход, %, гидрат/ безводный	Квантовый выход % (раствор)	Время жизни, гидрат, мкс	Время жизни мкс H_2O/ D_2O , мкс
Tb	13,5/41,2	10,2	1402	936 / 1272
Eu	4,3/15,0	2,1	540	418 / 845
Sm	0,8/1,2	0,61	24	-
Nd	0,05/0,11	0,02	0,62	-
Dy	0,72/2,4	0,54	28	-
Yb	0,17/0,31	0,12	4,8	-

Тем не менее, общая интенсивность люминесценции довольно слаба, что очевидно связано с влиянием координированной молекулы воды. В пользу данного предположения свидетельствует низкое значение времени жизни возбужденного состояния. Результаты термического анализа показывают, что координированная молекула воды может быть удалена при нагревании комплексов выше температуры $200\text{ }^\circ\text{C}$. Удаление ОН-осцилляторов из внутренней координационной сферы приводит к увеличению квантового выхода безводных образцов в 1,5-3,5 раза, по сравнению с исходными гидратами.

Интересным оказалось поведение гомолигандного комплекса тербия в растворе. Данное соединение демонстрирует зависимость люминесцентных характеристик от pH раствора. В нейтральном и слабощелочном растворе катион тербия в комплексе экранирован двумя молекулами спейсерированного триазола и демонстрирует характерную ионную люминесценцию в зеленой области. При уменьшении pH комплекс диссоциирует, в результате чего ионная

люминесценция тербия не наблюдается вследствие тушения ОН-осцилляторами, а регистрируется широкая полоса молекулярной люминесценции лиганда. Подобная двойственность в области биологически важных значений рН позволяет рекомендовать данный комплекс в качестве индикатора для биохимических исследований.

ВЫВОДЫ

Осуществлено систематическое исследование новых моно- и полинуклеирующих лигандов на основе бис(пиридил)триазилилалканов 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 фотолюминесценции. Сформулированы условия использования пиридилтриазолов для люминесцентного определения ионов цинка.
2. Разработаны эффективные методы синтеза полиядерных координационных соединений на основе биспиридил-триазилилалканов - 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 биспиколиламиндразонов 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 сенсбилизации ионной люминесценции комплексов лантанидов как для твердых образцов, так и для растворов. Среди основных факторов, способствующих сенсбилизации 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 биспиридинилтриазилолалканов;
 - эффективное поглощение и перенос энергии возбуждения лигандами на излучающий уровень лиганда.
8. Установлено, что изоструктурность аддуктов триацетилацетатных 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 рН-чувствительную фотолюминесценцию в области биологически значимых значений рН 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 пиридил-триазольных фрагментов улучшает электрон-транспортные свойства пленок и позволяет уменьшить количество слоев электролюминесцентных устройств при сохранении яркости свечения.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Гусев, А.Н. Синтез и молекулярное строение комплекса цинка и 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицидениминофенил)-1Н-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.
2. 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.
3. 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 // Укр. хим. журн. - 2010. - Т. 76. - № 10. - С. 76-80.
4. 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.
5. 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.
6. Гусев, А.Н. Комплексы цинка с 3-пиридинил-5-(2-салицидениминофенил)-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.

7. Гусев, А.Н. Синтез и люминесцентные свойства комплексов цинка с азометиновыми производными 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1H-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.
8. Гусев, А.Н. Реакция нитрата серебра(I) с 5-фенил-2-(2'-пиридил)-7,8-бензо-6,5-дигидро-1,3,6-триазаиндолизинном / А.Н. Гусев, В.Ф. Шульгин, М.А. Кискин, И.Л. Еременко // Коорд. химия. - 2011. - Т. 37. - № 8. - С. 589-593.
9. Гусев, А.Н. Координационное соединение ацетата кадмия с продуктом конденсации салицилового альдегида и 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1H-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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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 // Известия Академии наук. Серия химическая. - 2012. - №1. - С. 93-96.
15. Гусев, А.Н. Влияние размерных факторов на фотолюминесценцию комплекса цинка с 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилидениминофенил)-1H-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.
16. 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.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. Барышников, Г.В. Структура комплексов цинка с 3-(пиридин-2-ил)-5-(арилдениминофенил)-1-Н-1,2,4-триазолами в различных формах: DFT и QТАМ 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.
23. 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.
24. 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 Trans.* - 2013. - V. 42. - P. 6936 - 6943.
25. 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.
26. 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.

27. Гусев, А.Н. Фотоллюминесценция 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.
28. 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. Nemes, R. Herchel, E. Bayjuyev, G.A. Nyshchimenko, G.G. Alexandrov, I.L. Eremenko, Z. Trávníček, M. Hasegawa and W. Linert / Dalton Trans. - 2014. - V.43. - P. 7153-7165.
29. 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. Уголкова, Н.Н. Ефимов, Г.Г. Александров, В.В. Минин, И.Л. Еременко // Журн. неорг. химии. - 2014. - Т. 59. - С 910-916.
30. 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.
31. 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 ВУЗов. Химия и химическая технология. - 2014. -Т. 57. - №. 6. - С. 19-22.
32. Копылова, Т.Н. Спектральные и электролюминесцентные свойства биядерных комплексов цинка с галогензамещенными производными 1,2,4-триазола / Т.Н. Копылова, К.М. Дегтяренко, Л.Г. Самсонова, Р.М. Гадиров, А.Н. Гусев, В.Ф. Шульгин, С.Б. Мешкова // Известия ВУЗов. Физика. - 2014. - Т. 57. - № 11. - С. 65-70.
33. 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. Beyjuyev, G.G. Alexandrov, I.L. Eremenko, W. Linert // Polyhedron. - 2015. - V. 85. - P. 525-529.
34. 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. Eremenko, W. Linert // Inorg. Chim. Acta. - 2015. - V. 430. - P. 120-124.
35. Шульгин, В.Ф. Молекулярный комплекс цинку з 3-(піридин-2-іл)-5-(2-саліциліденімінофеніл)-1H-1,2,4-триазолом. / В.Ф. Шульгин, О.М. Гусев // Патент України на корисну модель № 36760. Заявка № u 2008 05938 від 07.05. 2008. Бюл. № 21 від 10.11.2008.
36. Шульгин, В.Ф. Метод синтезу 2-(2'-піридил)-1,4-дигідро-5H-1,3,4-бензотриазепін-5-ону / В.Ф. Шульгин, О.М. Гусев. // Патент України на корисну модель № 87095. Заявка № u 2013 07999 від 25.06.2013. Бюл. № 2 від 27.01.2014.