

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования

**«КРЫМСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени В. И. Вернадского»  
(ФГАОУ ВО «КФУ им. В. И. Вернадского»)**

**Институт биохимических технологий, экологии и фармации**

Кафедра общей химии

ЗАХАРОВ Константин Сергеевич  
ЛИСИЧНИКОВ Александр Евгеньевич

**ГИБРИДНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ  
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(I) И МАРГАНЦА(II)**

|                        |                      |
|------------------------|----------------------|
| Обучающиеся            | 1 курса магистратуры |
| Направления подготовки | 04.04.01 Химия       |
| Форма обучения         | очная                |

Научный руководитель  
зав. кафедрой общей  
химии, д.х.н.

А. Н. Гусев

Симферополь, 2024

## СОДЕРЖАНИЕ

|  |    |
|--|----|
| СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ .....   | 3  |
| ВВЕДЕНИЕ.....  | 4  |
| ГЛАВА 1. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(I) И<br>МАРГАНЦА(II) С N-ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ<br>(Литературный обзор).....  | 7  |
| ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....  | 13 |
| 2.1. Исходные реактивы и препараты, оборудование.....  | 13 |
| 2.2. Синтез 3,5-бис(пиридин-3-ил)-1H-1,2,4-триазола ( $L^1$ ), 3,5-<br>бис(пиридин-4-ил)-1H-1,2,4-триазола ( $L^2$ ), 5-(пиридин-4-ил)-3-(пиридин-<br>3-ил)-1H-1,2,4-триазола ( $L^3$ ) и 5-(пиридин-2-ил)-3-фенил-1,2,4-триазола<br>( $L^4$ ) ..... | 13 |
| 2.3. Синтез координационных соединений.....  | 15 |
| 2.4. Методы исследования синтезированных соединений.....   | 16 |
| ГЛАВА 3. ОХРАНА ТРУДА И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ .....   | 18 |
| ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....   | 21 |
| 4.1. Элементный анализ .....   | 21 |
| 4.2. ИК-спектроскопия .....  | 22 |
| 4.3. Термогравиметрический анализ .....  | 23 |
| 4.4. Рентгеноструктурный анализ.....   | 23 |
| 4.5. Люминесцентные свойства комплексов .....  | 34 |
| ВЫВОДЫ.....  | 43 |
| СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....   | 45 |

## СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

|                  |  |
|------------------|--|
| AMOLED           | Active Matrix Organic Light-Emitting Diode   |
| L                | N-гетероароматический лиганд   |
| LCD              | Liquid-crystal display   |
| OLED             | Organic light-emitting diode   |
| PPh <sub>3</sub> | Трифенилфосфин   |
| RISC             | Reverse intersystem crossing   |
| TADF             | Thermally activated delayed fluorescence   |
| ИК-спектр        | Инфракрасный спектр поглощения   |
| ЛД <sub>50</sub> | Средняя летальная доза вещества, вызывающая гибель половины членов испытываемой группы |
| ПДК              | Предельно допустимая концентрация  |
| УФ-спектр        | Ультрафиолетовый спектр  |

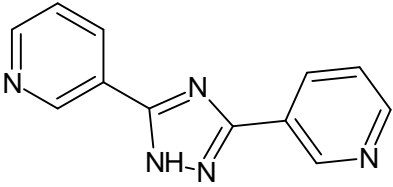
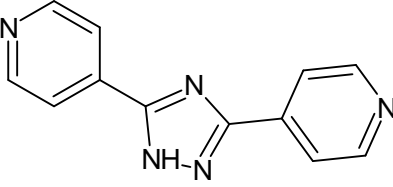
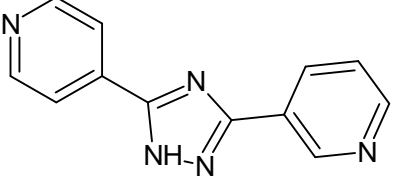
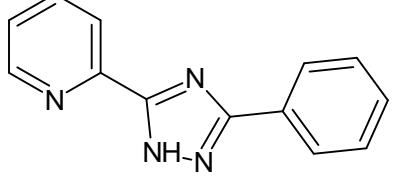
## ВВЕДЕНИЕ

Люминесцентные комплексы Cu(I) привлекают все больше и больше внимания исследователей как перспективные экологически чистые излучатели и материалы, чувствительные к стимулам, благодаря настраиваемым структурным и фотофизическим свойствам, а также обильным ресурсам [1–3]. Обычно производные Cu(I) демонстрируют долгоживущую фосфоресценцию переноса заряда металл-лиганд (MLCT) и/или внутрелигандный характер [4,5]. Но более интригующим является то, что эти комплексы могут проявлять очень эффективную термически активированную замедленную флуоресценцию (TADF). С помощью этого механизма можно достичь 100% внутренней квантовой эффективности OLED, аналогично тому, как это достигается с помощью эффекта сбора триплетов [6]. Этот последний механизм, однако, основан на дорогостоящих соединениях органопереходных металлов третьего ряда, таких как комплексы Ir(III) или Pt(II) [7–9]. В частности, в литературе имеется несколько отчетов об излучателях Cu(I) TADF, демонстрирующих их универсальность в различных приложениях [10–17].

Как известно из литературы, излучатели Cu(I) TADF можно разделить на два основных класса: моноядерные и многоядерные комплексы, где вторых гораздо больше [6]. Моноядерные комплексы Cu(I) TADF включают преимущественно катионные и нейтральные тетракоординированные соединения, в основном принадлежащие к типам  $[Cu(N^N)_2]$  и  $[Cu(N^N)(P^P)]$ . Х. Охара и соавторы предложили довольно простые моноядерные комплексы Cu(I)-галогенидов,  $[CuX(PPh_3)_2(L)]$  (X = галогенид-ион,  $PPh_3$  = трифенилфосфин, L = N-гетероароматические лиганды) демонстрирующих чрезвычайно интенсивную люминесценцию TADF, несмотря на их простую структуру [18,19].

Используя данный подход, мы предложили использовать пиридилтриазолы  $L^1 - L^3$ , представленные в таблице 1, в качестве гетероциклического лиганда.

Таблица 1.

| Условное обозначение | Наименование IUPAC                                 | Структурная формула   |
|----------------------|--|---|
| $L^1$                | 3,5-бис(пиридин-3-ил)-1Н-1,2,4-триазол             |    |
| $L^2$                | 3,5-бис(пиридин-4-ил)-1Н-1,2,4-триазол             |    |
| $L^3$                | 5-(пиридин-4-ил)-3-(пиридин-3-ил)-1Н-1,2,4-триазол |  |
| $L^4$                | 5-(пиридин-2-ил)-3-фенил-1,2,4-триазол             |  |

Подобные комплексы меди на этой лигандной основе все еще ограничены в числе, несмотря на многообещающие люминесцентные свойства. Предыдущие исследования, сделанные на нашей кафедре, показали, что этот метод позволяет эффективно настраивать оптические свойства комплексов на их основе за счет богатой структурной химии как лигандов, так и комплексов на их основе [17,20–23]. Более того, некоторые из комплексов продемонстрировали высокий квантовый выход фотолюминесценции за счет механизма TADF.

Стоит также отметить и координационные соединения Mn(II), способные демонстрировать превосходные характеристики фотолюминесценции, сопоставимые с традиционными, но более дорогими люминофорами на основе благородных металлов [24]. Имеются и несколько примеров успешного использования комплексов марганца(II) для устройств OLED [25]. При этом, насколько нам известно, в литературе есть только один пример детектируемой люминесценции комплекса марганца(II) в синей области, но эффективность такого излучения крайне низка и не может быть использована для создания оптических устройств [26]. Однако это дает отличную основу для поиска подобных соединений на основе Mn(II). Как следствие, моноядерные комплексы Mn(II)-галогенидов с N-гетероароматическими лигандами, например, с L<sup>4</sup> в таблице 1, потенциально обладают способностью к люминесценции в синей области, в том числе на основе механизма TADF, что актуально на фоне огромного дефицита синих OLED.

Таким образом, цель работы заключается в определении влияния атома галогенида на структуру и эмиссию свойства комплексов Cu(I)-галогенид-пиридилтриазол, а также в поиске эффективного комплекса Mn(II), демонстрирующего эффективное излучение в синей области.

Для достижения цели работы необходимо было решить следующие задачи:

1. Синтезировать лиганды и координационные соединения бромида и хлорида меди(I), а также хлорида марганца(II) на их основе.
2. Проанализировать полученные соединения методами: элементного анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа, определить структуру соединений методом рентгеноструктурного анализа.
3. Определить фотофизические свойства полученных соединений.

**ГЛАВА 1.**  
**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(I) И МАРГАНЦА(II)**  
**С N-ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ**  
**(Литературный обзор)**

Триазолы, которые представляют собой пятичленные азотсодержащие гетероциклы, в координационной химии являются популярным классом органических лигандов. Некоторые из них склонны к депротонированию, с образованием соответствующих азолат-анионов, в которых атомы азота выступают по отношению к ионам d-металлов сильными N-донорами. Координационные соединения d-металлов с незамещенными азолами подробно описаны в ряде обзоров [27-31]. Большинство комплексов с этими лигандами имеют поликристаллические структуры с достаточно простым и предсказуемым строением и химическим составом, однако, до конца 90-х годов XX века данных о них было изрядно мало. Изменения произошли с внедрением сольвотермальных, а также гидротермальных, методов синтеза и диффузионных методов выращивания монокристаллов. Разработано было и несколько новых сольвотермальных стратегий, например, *in situ*. Условия реакций тоже подверглись соответствующей оптимизации.

Учитывая возможное разнообразие архитектурных ансамблей и способов координации комплексов с незамещенными азолами, практический интерес использования подобных координационных соединений располагался на заднем плане, из-за их низкой растворимости. Решить данную проблему удалось введением различных заместителей, приводящих к образованию хелатных циклов. Производные азолов, содержащие пиридилные фрагменты, наиболее популярны в настоящее время, хорошо изучены и обсуждаются в различных обзорах [32-33].

В свою очередь пиридилтриазолы можно отнести к N-гетероароматическим лигандам, последние были предложены Хироки Охара для синтеза мооядерных комплексов Cu(I)-галогенидов,  $[CuX(PPh_3)_2(L)]$

(X = галогенид-ион, PPh<sub>3</sub> = трифенилфосфин, L = N-гетероароматические лиганды), которые в настоящее время немногочисленны, но при этом способны демонстрировать чрезвычайно интенсивную люминесценцию [18, 19]. Стоит отметить и достаточно простую структуру данных соединений наряду с относительно низкой стоимостью исходных реактивов и низкой сложностью их синтеза и потенциального производства.

Особенностью подобных люминесцентных комплексов меди(I), которые в последнее время набирают все большее внимание как альтернатива фотофункциональным комплексам благородных металлов, является наличие у них механизма термически активируемой замедленной флуоресценции (TADF). С помощью этого механизма можно достичь 100% внутренней квантовой эффективности OLED, аналогично тому, как это достигается с помощью эффекта сбора триплетов [6]. Этот последний механизм, однако, основан на дорогостоящих соединениях органопереходных металлов третьего ряда, таких как комплексы Ir(III) или Pt(II) [7–9].

Сам же механизм TADF, обнаруженный еще в 1961 году, представляет собой процесс, посредством которого молекулярные частицы, находящиеся в неизлучающем возбужденном состоянии, могут использовать окружающую тепловую энергию для изменения состояний и только затем подвергаться излучению света. В процессе TADF обычно участвуют возбужденные молекулярные частицы в триплетном состоянии, которые обычно имеют запрещенный переход в основное состояние, называемый фосфоресценцией. Поглощая близлежащую тепловую энергию, триплетное состояние может подвергаться обратному межсистемному переходу (RISC), преобразующему его в синглетное состояние, которое затем может деактивироваться до основного состояния и излучать свет в процессе, называемом флуоресценцией. Наряду с флуоресцентными и фосфоресцирующими соединениями соединения TADF являются одним из трех основных



светоизлучающих материалов, используемых в органических светодиодах (OLED).

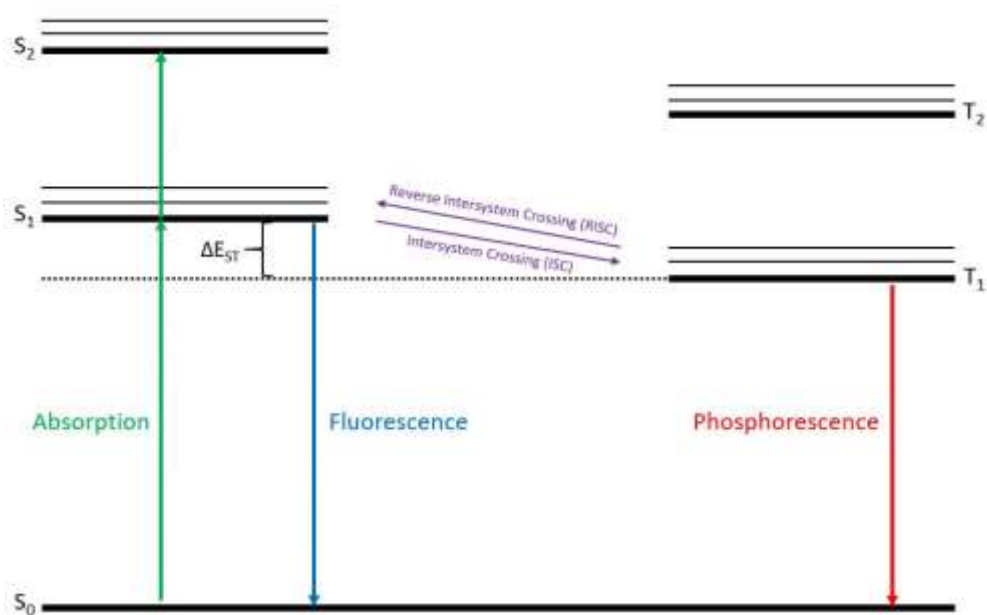


Рис. 1.1. Пути фотолюминесценции и связанные с ними уровни энергии.

Этапы процесса TADF показаны на рисунке 1.1., где предполагается, что основное состояние является синглетным. В процессе электролюминесценции, который наблюдается в OLED, приложенное напряжение переводит электрон либо в синглетное, либо в триплетное состояние. Из-за спиновой связи легких атомов полное спиновое квантовое число электрона в наполовину заполненном основном состоянии и электрона в возбужденном состоянии определяет, является ли электронная система синглетным или триплетным состоянием. Если электронная система находится в синглетном состоянии, возбужденный электрон может претерпеть допустимый переход в основное состояние при быстром прекращении возбуждения порядка около 10 наносекунд, что называется флуоресценцией. Если электронная система находится в триплетном состоянии, возбужденный электрон может подвергнуться запрещенному отключению от основного состояния в гораздо более медленном масштабе времени, порядка примерно 1 микросекунды, что называется

фосфоресценцией. Термически активируемый процесс замедленной флуоресценции происходит, когда электронная система в триплетном состоянии подвергается обратному межсистемному переходу в синглетное состояние, а затем переходит в флуоресцирование. Таким образом, когда материал TADF возбуждается электронным способом, он проявляет быструю флуоресценцию, а затем замедленную флуоресценцию с аналогичной длиной волны.

Флуоресцентные материалы, по сути, могут извлекать энергию только из синглетных состояний, которые составляют 25% электронных состояний из-за статистики вращения легких атомов. TADF-материалы обладают способностью поглощать энергию как из синглетного, так и из триплетного состояний, что теоретически позволяет этим материалам преобразовывать почти 100% потребляемой энергии, что дает им большое преимущество перед материалами на основе флуоресценции.

Подавляющее большинство исследований материалов на основе TADF сосредоточено на повышении эффективности и срока службы OLED-дисплеев на основе TADF. Органические светодиоды или OLED стали альтернативой традиционным жидкокристаллическим (LCD) дисплеям благодаря их улучшенной контрастности, времени отклика, более широкому углу обзора и возможности создания гибких дисплеев. Первое поколение OLED-дисплеев было основано на флуоресцентных материалах, к которым относится большинство OLED- или AMOLED-дисплеев, имеющих в настоящее время в продаже. Второе поколение OLED-материалов использует фосфоресцирующее светоизлучение, преимущество которого заключается в более высокой теоретической эффективности, но которого все еще может не хватать в других областях, таких как низкий срок службы, наблюдаемый у фосфоресцирующих синих излучателей.

Многие считают OLED третьего поколения материалами TADF из-за их уже впечатляющей квантовой эффективности и производительности в

небольших тестовых устройствах. На практике эти новые материалы TADF все еще испытывают трудности с обработкой раствором в более крупных практических устройствах, и многие молекулы blue TADF демонстрируют низкие эксплуатационные характеристики и срок службы. Если эти проблемы удастся решить, OLED-дисплеи на базе TADF обещают заменить существующие ЖК-дисплеи и дисплеи на основе OLED, особенно в изогнутых телевизорах и гибких экранах телефонов.

Несмотря на высокую эффективность фотолюминесценции кристаллических комплексов марганца, а также наличие упоминаний комплексов данного металла, проявляющих синюю люминесценцию, столь востребованную для нового поколения OLED-дисплеев, в литературе описано лишь несколько примеров OLED-устройств, использующих эти соединения в качестве излучателей [25]. Одной из причин этого является то, что анионные комплексы марганца легко разрушаются в полярных растворителях, в результате чего соединения теряют свои яркие фосфоресцентные свойства. Более того, использование полярных растворителей обычно приводит к плохому качеству пленки. Более распространенный метод вакуумного осаждения тонких пленок для ионных соединений также недостаточно пригоден. Так или иначе, возможность получения координационного соединения марганца(II) с детектируемой люминесценцией в синей области, да и еще на основе механизма TADF, делают работу в данной области перспективной, востребованной и инновационной.

Соединения TADF также могут быть синтезированы для изменения цвета в зависимости от макроскопического размера частиц в виде порошка. Таким образом, эти соединения могут изменять цвет своего светового излучения путем механического измельчения в результате явления, называемого механолюминесценцией. В частности, были синтезированы асимметричные соединения с дифенилсульфоксидом и фенотиазином,

проявляющие линейно перестраиваемый механохромизм благодаря комбинации механизмов флуоресценции и TADF. Соединение под названием SCP демонстрирует двойные пики излучения в спектре фотолюминесценции и меняет зеленый цвет на синий в результате механического измельчения.

Таким образом, мооядерные комплексы Cu(I)-галогенидов с N-гетероароматическим лигандом, которым может быть пиридилтриазол, могут стать перспективным материалом TADF, позволяющим решить проблемы уже существующих аналогов. Об этом говорят уже упомянутые работы Хироки Охара и его соавторов, в которых синтезированные ими комплексы подобного строения демонстрировали высокие квантовые выходы (0,16 – 0,99), а цвет излучения менялся от красного до синего при изменении лиганда и галогенидных лигандов [18, 19]. В то время как комплекс Mn(II)-галогенида с N-гетероароматическим лигандом, обладающий синей люминесценцией с высокой эффективностью, может быть востребован для разработки синих OLED на основе комплексов марганца и будет способен решить проблему их огромного дефицита.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1. Исходные реактивы и препараты, оборудование

Все реагенты и растворители были коммерчески доступны и использовались без дополнительной очистки: 2-цианопиридин 3-цианопиридин, 4-цианопиридин, изониазид, гидразид никотиновой кислоты и гидразид бензойной кислоты, трифенилфосфин, метиловый спирт, этиловый спирт, ацетонитрил, уксусная кислота, соляная кислота, металлический натрий, CuCl и CuBr, MnCl<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich).

Для взятия навесок использовали электронные весы ВК-300 компании «МАССА-К» с дискретностью 0,005 г.

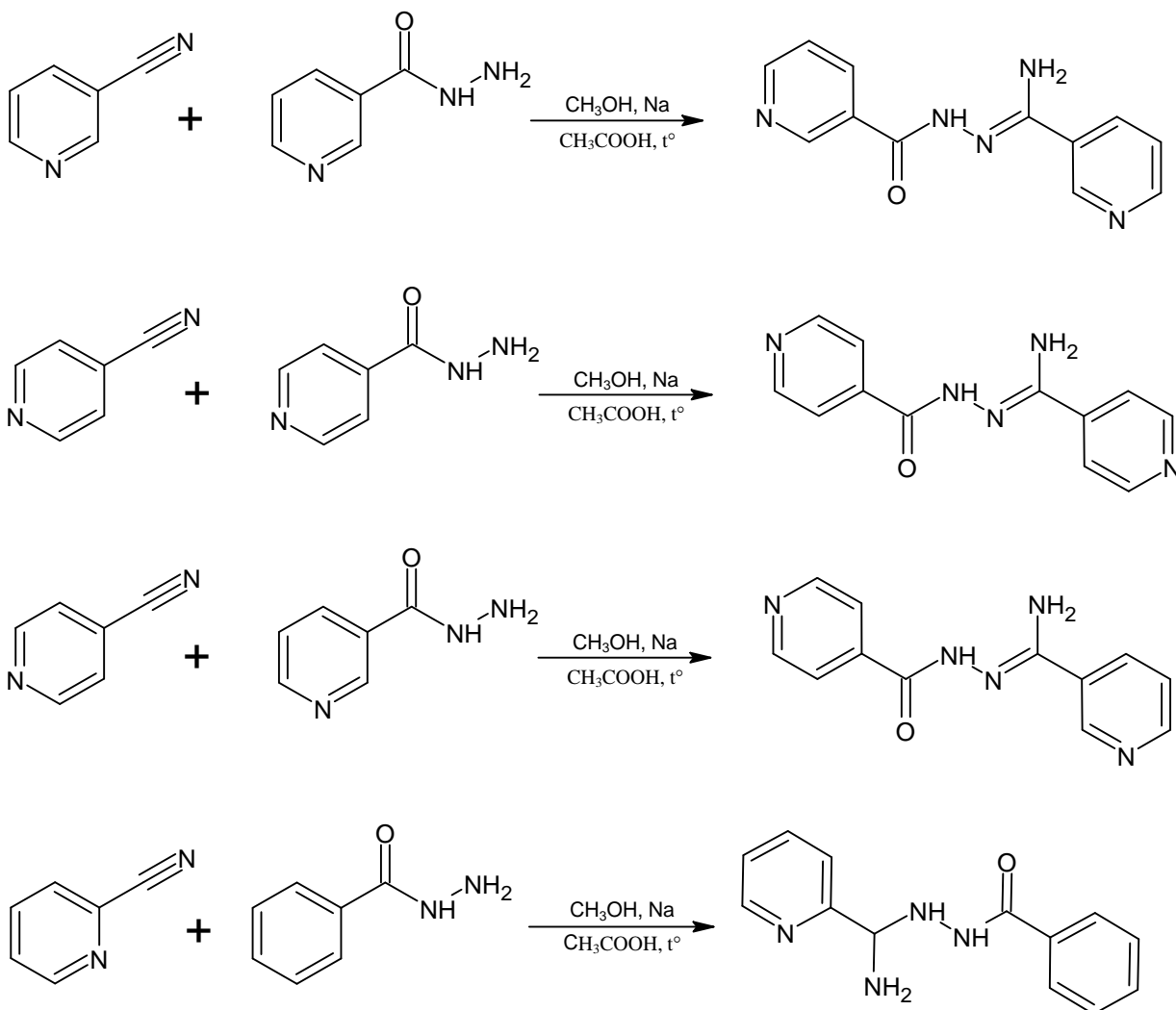
Синтезы проводили с использованием магнитной мешалки с подогревом ММ-5, магнитной мешалки MR Hei-Tec с подогревом и датчиком температуры, а также установленной на ней масляной бани, и электрической плиты ЕПЧ – 2,5/220.

### 2.2. Синтез 3,5-бис(пиридин-3-ил)-1H-1,2,4-триазола (L<sup>1</sup>), 3,5-бис(пиридин-4-ил)-1H-1,2,4-триазола (L<sup>2</sup>), 5-(пиридин-4-ил)-3-(пиридин-3-ил)-1H-1,2,4-триазола (L<sup>3</sup>) и 5-(пиридин-2-ил)-3-фенил-1,2,4-триазола (L<sup>4</sup>)

Синтез лигандов осуществлялся в два этапа согласно методам описанных в литературе [20, 21].

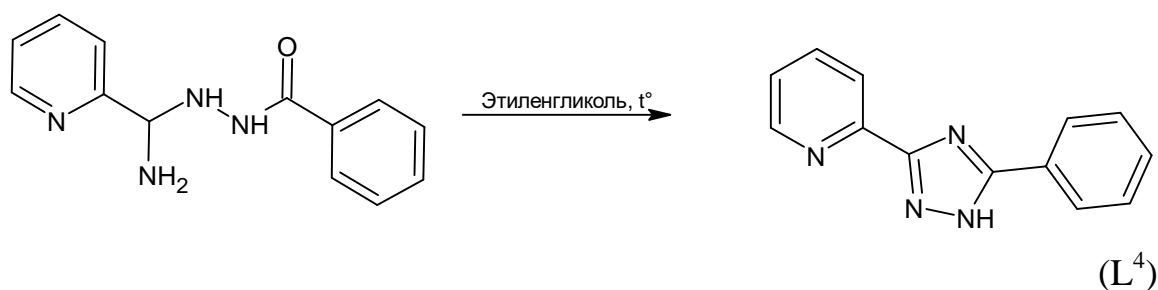
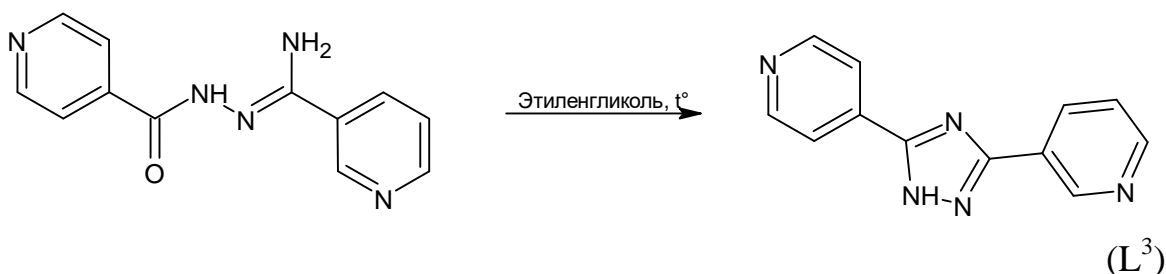
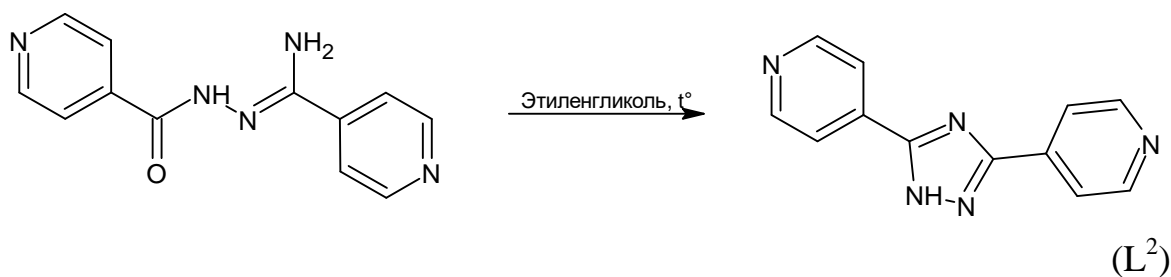
На первой стадии 2-цианопиридин или 3-цианопиридин, или 4-цианопиридин растворяли в метиловом спирте при нагревании, затем к полученному раствору добавляли 0,3 г металлического натрия до его полного растворения. Выжидали 20 минут и добавляли изониазид или гидразид никотиновой кислоты или бензойной кислоты, а также 6 капель ледяной уксусной кислоты в качестве катализатора. Смесь кипятили 3 часа, после

чего ее охлаждали. Выпавший осадок амидразона отфильтровывали, промывая охлажденным этиловым спиртом, и высушивали на воздухе.



На втором этапе синтезированный амидразон растворяли при нагревании в этиленгликоле, затем полученную смесь кипятили 3 часа на песчаной бане. Охлаждали, заливали водой и убирали в холодильник на несколько суток. Выпавший осадок отфильтровывали, промывая небольшим количеством охлажденного этилового спирта, и высушивали на воздухе.





### 2.3. Синтез координационных соединений

$[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (комплекс 1) Смесь  $\text{CuCl}$  (0,198 г, 2 ммоль),  $\text{PPh}_3$  (0,524 г, 2 ммоль) и  $\text{L}^1$  (0,446 г, 2 ммоль) растворяли в  $\text{CH}_3\text{CN}$  (40мл). Перемешивание продолжали в течение 2 ч, не растворившееся твердое вещество отфильтровывали. На следующий день из прозрачного фильтрата начали образовываться желтые призматические кристаллы, пригодные для анализа методом рентгеновской кристаллографии монокристаллов, которые собирали фильтрацией. Выход: 58 % (678 мг).

$[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (комплекс 2) был получен аналогичным методом, за исключением того, что вместо  $\text{CuCl}$  использовался  $\text{CuBr}$ . Выход: 67 % (767 мг).

$[\mu\text{-L}^2(\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_2)_2]$  – комплекс 3,  $[\text{CuBrL}^2(\text{PPh}_3)]_n$  – комплекс 4 и  $[\text{CuClL}^3(\text{PPh}_3)]_n$  – комплекс 5 были получены следующими общими методами. Смесь  $\text{CuX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) (1 ммоль),  $\text{PPh}_3$  (0,262 г, 1 ммоль) и  $\text{L}^2$  или  $\text{L}^3$  (0,223 г, 2 ммоль) суспендировали в смеси  $\text{MeOH}$  (20 мл) и  $\text{CHCl}_3$  в колбе

Шленка в атмосфере аргона. Перемешивание продолжали в течение 2 часов, и не растворившееся твердое вещество отфильтровывали. Оранжевые призматические кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Указанные соединения были получены путем медленной диффузии паров диэтилового эфира в полученный раствор в течение 1–3 дней.

$Mn(L^4)_2Cl_2 \cdot H_2O$  (комплекс 6) 5-фенил-3-(пиридин-2-ил)-1H-1,2,4-триазол (0,444 г, 2 ммоль) растворили в 25 мл  $CH_3CN$ . К полученному раствору добавили  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  (0,198 г, 1 ммоль) и 1 мл концентрированной  $HCl$ . Перемешивание продолжали в течение 2 часов, после чего горячий прозрачный раствор оставили стоять в течение 3 дней. Выпавший осадок перекристаллизовали из раствора нитрометан-вода (1:1). Выход: 43 % (274 мг).

#### **2.4. Методы исследования синтезированных соединений**

Элементный анализ синтезированных соединений на содержание атомов углерода, азота и водорода был проведен путем сжигания навески образца в токе кислорода с последующим хроматографированием газообразных продуктов сгорания в токе гелия на анализаторе Euro EA 3000/F1.

ИК-спектры были записаны в интервале  $4000-400\text{ см}^{-1}$  на спектрометре FT-IR Spectrometer Spectrum Two.

Спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре Cintra-3000 для твердотельных образцов.

Спектры фотолюминесценции и возбуждения регистрировали на спектрометре Fluorolog FL3-22 для комплексов в твердом состоянии.

Затухание люминесценции измеряли с помощью того же спектрометра, оснащенного ксеноновой импульсной лампой. Значения QY, представленные в данной работе, являются средними из трех измерений. Квантовые выходы люминесценции (QY) при 77 К измеряли относительно квантового выхода



того же образца при 300 К. Относительные квантовые выходы калибровали с использованием абсолютных значений QY, измеренных при 77 К.

Термическое поведение комплексов изучалось с использованием метода синхронного термического анализа (СТА) для параллельной регистрации кривых ТГ (термогравиметрии) и ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии). Исследование проводилось на приборе СТА 6000 в Al-тиглях под крышкой с отверстием для обеспечения давления паров 1 атм при термическом разложении образцов.

Данные порошковой рентгеновской дифракции (PXRD) для координационных соединений собирались на Rigaku Smartlab SE (CuK $\alpha$  $\lambda$  = 1,54060 Å) с рабочей мощностью 300 Вт и скоростью сканирования 1,0°/мин.

Рентгеноструктурный анализ был выполнен на дифрактометре Bruker Smart APEX II для координационных соединений 2 и 4, а также на дифрактометре Bruker D8 Venture для 1, 3 и 5 комплексов (излучение MoK $\alpha$ ,  $\lambda$  = 0,71073 Å). Эмпирические поправки на поглощение были применены для всех комплексов с использованием программы SADABS [34a]. Структуры были решены в программе OLEX2 [34b] с использованием метода Intrinsic Phasing и уточнены с помощью SHELXL [34c; 34d] полноматричным методом наименьших квадратов по F2 с анизотропными термическими параметрами для всех неводородных атомов.

## ГЛАВА 3.

### ОХРАНА ТРУДА И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

3.1. Работающие в химических лабораториях обязаны перед началом работы надеть спецодежду и иметь при себе индивидуальные средства защиты, предусмотренные инструкциями.

3.2. В лаборатории строго запрещается принимать пищу, пить воду и курить.

3.3. Категорически запрещается держать в лабораториях вещества и растворы в посуде без надписи с названием вещества и концентрацией раствора.

3.4. Необходимо строго придерживаться прописи, брать для работы только такие количества и концентрации веществ, необходимые для эксперимента, применять соответствующую посуду и приборы, рекомендованные инструкциями. Все отклонения согласовывать с руководителем работы.

3.5. Все работы с ядовитыми и сильно пахнущими веществами, сконцентрированными растворами кислот, щелочей, а также упаривание их растворов следует проводить только в вытяжном шкафу. Створки шкафа во время работы должны быть опущены до 18–20 см от его рабочей поверхности.

3.6. Измельчение твердых веществ, дающих едкую пыль (щелочей, извести, йода и др.), разбавление концентрированных кислот и щелочей, приготовление хромовой смеси и т.п. нужно проводить в фарфоровой посуде также в вытяжном шкафу, защитив глаза очками, а руки перчатками. Разбавляя концентрированные кислоты, особенно серную, осторожно вливают кислоту в воду.

3.7. С легковоспламеняющимися жидкостями нельзя работать вблизи нагревательных приборов. Запрещается нагревать летучие легковоспламеняющиеся жидкости, вещества (эфир, бензины, спирты,

ацетон и т.д.) на открытом пламени. Для этого необходимо использовать водяную или масляную баню.

3.8. Обращение со спиртовкой. Перед использованием спиртовка должна быть заправлена этанолом (не более 2/3 объема спиртовки), диск плотно прикрывает отверстие резервуара спиртовки, фитиль в трубке должен входить не слишком плотно, но и не выпадать из трубки. Неиспользуемая спиртовка должна быть закрыта колпачком. Спиртовку зажигают только от горячей спички или лучинки. Нельзя зажигать ее от другой спиртовки или от зажигалки.

Никогда не следует дуть на горящую спиртовку. Тушат ее, накрыв колпачком. Регулировка пламени производится выдвиганием (увеличение пламени) или убиранием фитиля (уменьшение пламени). Нагревание на спиртовке производят следующим образом: сначала прогревают пробирку с содержимым в течение 15–20 секунд, затем приступают непосредственно к нагреванию содержимого пробирки.

При нагревании нельзя прикасаться дном пробирки к фитилю. На спиртовке можно нагревать только посуду из тонкого (химического) стекла. Пробирки при нагревании закрепляют либо в штативной лапке, либо в пробиркодержателе ближе к отверстию. Отверстие пробирки необходимо направлять от себя и окружающих, во избежание выброса веществ из пробирки.

3.9. Знакомясь с запахом вещества, нельзя наклоняться над сосудом с жидкостью и вдыхать полной грудью. Для этого нужно направить рукой струю воздуха от отверстия сосуда к себе и сделать носом легкий вдох.

3.10. Особенно внимательно нужно проводить сборку установок из стекла. При этом нельзя зажимать стеклянные изделия в лапки штативов без соответствующей мягкой прокладки. Особенно осторожно обращайтесь с тонкостенной посудой, термометрами и холодильниками.

3.11. Нельзя нагревать любые закупоренные аппараты и сосуды, кроме тех, которые специально для этого предназначены. Нельзя нагревать жидкости в толстостенной и мерной посуде (она может лопнуть).

3.12. При приливании реактивов нельзя наклоняться над отверстием сосуда во избежание попадания брызг на лицо и одежду. При использовании пробиркодержателя необходимо зажимать пробирку ближе к открытому концу. Нельзя также наклоняться над нагреваемой жидкостью, так как ее может выбросить. Никогда не направляйте открытый конец пробирки к себе или в сторону вашего соседа.

3.13. Щелочные металлы должны храниться под слоем керосина, толуола или ксилола, не содержащих следов воды. Нельзя работать с металлическим натрием поблизости от водопроводного крана. Приступая к работе, надо насухо вытереть стол и высушить посуду, в которой будет проводиться реакция с металлическим натрием. После окончания работы нельзя сразу мыть эту посуду водой, следует сначала уничтожить остатки натрия, растворяя их в спирте. Крупные остатки натрия или его обрезки следует поместить в отдельную банку с керосином (толуолом или ксилолом).

3.14. Категорически запрещается хранить бром в хрупкой посуде. Для этого применяют толстостенные склянки с притертыми пробками. Все работы с бромом следует проводить в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу, в резиновых перчатках и защитных очках. При попадании брома на кожу необходимо немедленно протереть пораженный участок спиртом, а затем смазать глицерином.

3.15. Лаборатория должна быть оснащена пожарным оборудованием (ящик с песком, огнетушитель, одеяло). В лаборатории должна быть аптечка с набором материалов, необходимых для оказания первой помощи пострадавшему.

3.16. Перед уходом из лаборатории необходимо проверить, выключены ли газ, вода, электроприборы.

## ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 4.1. Элементный анализ

Элементный анализ позволил установить количественное содержание атомов углерода, азота и водорода в синтезированных соединениях. Результаты анализа приведены в таблице 2.

Таблица 2.

| № | Формула соединения                             | Наименование элемента | Найдено (%) | Вычислено (%) |
|---|--|-----------------------|-------------|---------------|
| 1 | $C_{60}H_{48}Cl_2Cu_2N_{10}P_2$                | N                     | 61,37       | 61,64         |
|   |  | C                     | 3,94        | 4,14          |
|   |  | H                     | 11,07       | 11,98         |
| 2 | $C_{60}H_{48}Br_2Cu_2N_{10}P_2$                | N                     | 57,30       | 57,29         |
|   |  | C                     | 3,61        | 3,85          |
|   |  | H                     | 11,18       | 11,13         |
| 3 | $C_{84}H_{69}Cl_2Cu_2N_5P_4 \cdot 3.25(CH_4O)$ | N                     | 65,93       | 66,13         |
|   |  | C                     | 5,23        | 5,36          |
|   |  | H                     | 4,31        | 4,38          |
| 4 | $C_{48}H_{39}Br_2Cu_2N_5P_2$                   | N                     | 57,52       | 57,29         |
|   |  | C                     | 3,62        | 3,85          |
|   |  | H                     | 11,09       | 11,13         |
| 5 | $C_{48}H_{39}Cl_2Cu_2N_5P_2$                   | N                     | 61,25       | 60,95         |
|   |  | C                     | 4,38        | 4,16          |
|   |  | H                     | 7,78        | 7,40          |
| 6 | $C_{26}H_{22}MnN_8Cl_2O$                       | N                     | 52,97       | 53,08         |
|   |  | C                     | 19,11       | 19,04         |
|   |  | H                     | 3,84        | 3,77          |

Процентные соотношения теоретически вычисленного и практически найденного количества элементов идентичны, что говорит об отсутствии примесей в исследуемых образцах.

#### 4.2. ИК-спектроскопия

Данные ИК-спектров представлены в таблице 3.

Таблица 3.

| № | Формула соединения                              | Пики в инфракрасной области спектра (см <sup>-1</sup> )   |
|---|---|---|
| 1 | $C_{60}H_{48}Cl_2Cu_2N_{10}P_2$                 | 3048w, 1608w, 1588 m, 1475w, 1436 m, 1405s, 1368 m, 1146m, 1094s, 1027s, 1012m, 977m, 817m, 742s, 692s, 511s, 490s                    |
| 2 | $C_{60}H_{48}Br_2Cu_2N_{10}P_2$                 | 3048w, 1606w, 1585 m, 1478w, 1435m, 1405s, 1373m, 1146m, 1094s, 1030s, 1011m, 975m, 817m, 741, 692s, 507s, 488s                       |
| 3 | $C_{84}H_{69}Cl_2Cu_2N_5P_4 \times 3.25(CH_4O)$ | 13382w, 3046w, 1609m, 1580m, 1551w, 1478m, 1450m, 1422m, 1388m, 1146s, 1092s, 1030vs, 1013m, 980m, 841m, 724m, 690s, 508s, 488s, 417m |
| 4 | $C_{48}H_{39}Br_2Cu_2N_5P_2$                    | 3042w, 1612m, 1574m, 1481w, 1453m, 1435 m, 1412m, 1393m, 1144m, 1092s, 1036vs, 1026s, 842m, 755m, 730m, 691s, 620s, 519m, 492m        |
| 5 | $C_{48}H_{39}Cl_2Cu_2N_5P_2$                    | 3056w, 1610m, 1575m, 1484w, 1455m, 1435m, 1407m, 1394m, 1144m, 1091s, 1032s, 842m, 754m, 730m, 693s, 620s, 516m, 491m                 |
| 6 | $C_{26}H_{22}MnN_8Cl_2O$                        | 3089s, 3041s, 3006s, 1616m, 1558m, 1544, 1466, 1394s, 1371, 1292, 990m, 788s, 742vs, 717vs, 616s, 528s                                |

где: w – weak; m – medium; s – strong; vs – variable strong

Для комплексов 1-5 инфракрасные спектры соединений показывают все полосы, необходимые для полос колебаний ароматического гетероциклического фрагмента и PPh<sub>3</sub>. Характерные полосы колебаний ароматического гетероциклического фрагмента появляются при 1400–1625 см<sup>-1</sup>. При координации P-Cu(I) характерный пик PPh<sub>3</sub> в соединениях слегка смещается в сторону более высокой частоты (~1092–1093 см<sup>-1</sup>) относительно свободного PPh<sub>3</sub> (1089 см<sup>-1</sup>). Для комплекса 6 инфракрасный спектр также показывает все полосы, необходимые в присутствия триазольного лиганда

### 4.3. Термогравиметрический анализ

Термическая стабильность полученных комплексов исследовалась с помощью термогравиметрического анализа потери массы. Комплексы 1, 2, 4 и 5 стабильны до температур 310, 330, 265 и 285 °С соответственно. Дальнейшее нагревание приводит к быстрой потере массы из-за термического разложения. В случае комплекса 3 в диапазоне температур 60 – 110 °С происходит потеря 7,8 % массы, что соответствует удалению 4 молекул метанола, входящего в состав комплекса (расч. 8 %). Несольватированный образец стабилен до температуры 280 °С и дальнейшее нагревание также приводит к его быстрой термической деградации. Для комплекса 6 потеря веса около 2,95% происходит в области 60-95 °С, что соответствует теоретическому значению, соответствующему потере одной молекулы H<sub>2</sub>O (3,06%) на формульную единицу

### 4.4. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ полученных соединений позволил установить их точное пространственное строение. Основные кристаллографические данные представлены в таблице 4.

Таблица 4.

|  | 1                               | 2                               | 3  | 4                            | 5                            | 6                                   |
|--|---------------------------------|---------------------------------|--|------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| <b>Химическая формула</b>  | $C_{60}H_{48}Cl_2Cu_2N_{10}P_2$ | $C_{60}H_{48}Br_2Cu_2N_{10}P_2$ | $C_{84}H_{69}Cl_2Cu_2N_5P_4 \times 3,25 (CH_4O)$ | $C_{48}H_{39}Br_2Cu_2N_5P_2$ | $C_{48}H_{39}Cl_2Cu_2N_5P_2$ | $C_{26}H_{20}Cl_2MnN_8 \times H_2O$ |
| <b><math>M_r</math></b>  | 1169.00                         | 1257.96                         | 1574.43  | 1034.68                      | 945.76                       | 588.36                              |
| <b>Кристаллическая решетка</b>   | Триклинная                      | Триклинная                      | Триклинная                                       | Триклинная                   | Моноклинная                  | Моноклинная                         |
| <b>Пространственная группа</b>   | P-1                             | P-1                             | P-1  | P-1                          | P2 <sub>1</sub> /c           | P2 <sub>1</sub> /c                  |
| <b>Температура (К)</b>   | 293                             | 150                             | 100  | 100                          | 100                          | 298                                 |
| <b><math>a</math>, (Å)</b>   | 8.6902 (7)                      | 8.7019 (4)                      | 10.9835 (4)                                      | 11.6195(4)                   | 23.7670 (17)                 | 8.8640 (4)                          |
| <b><math>b</math>, (Å)</b>   | 11.9477 (10)                    | 12.1260 (6)                     | 18.3596 (8)                                      | 12.0471 (4)                  | 9.2309 (7)                   | 16.2689 (9)                         |
| <b><math>c</math>, (Å)</b>   | 14.0526 (16)                    | 13.9856 (7)                     | 20.4039 (8)                                      | 18.6203 (6)                  | 20.4427 (13)                 | 18.2538 (7)                         |
| <b><math>\alpha</math>, (°)</b>  | 106.508 (4)                     | 106.337 (3)                     | 75.024 (2)                                       | 71.5080(10)                  | 90                           | 90                                  |
| <b><math>\beta</math>, (°)</b>   | 99.112 (4)                      | 99.875 (2)                      | 83.808 (1)                                       | 82.7960 (10)                 | 104.170                      | 92.7986 (16)                        |
| <b><math>\gamma</math>, (°)</b>  | 104.828 (3)                     | 104.490 (2)                     | 83.801 (2)                                       | 68.0840 (10)                 | 90                           | 90                                  |
| <b><math>V</math> (Å<sup>3</sup>)</b>  | 1309.6 (2)                      | 1323.84 (12)                    | 3937.8 (3)                                       | 2293.20(13)                  | 4348.5 (5)                   | 2629.2 (2)                          |
| <b><math>Z</math></b>  | 1                               | 1                               | 2  | 2                            | 4                            | 4                                   |
| <b><math>\mu</math> (mm<sup>-1</sup>)</b>  | 1.03                            | 2.42                            | 0.74   | 2.78                         | 1.22                         | 0.74                                |
| <b>Crystal size (mm)</b>   | 0.1 × 0.06 × 0.04               | 0.2 × 0.12 × 0.1                | 0.3 × 0.2 × 0.04                                 | 0.1 × 0.08 × 0.05            | 0.1 × 0.1 × 0.02             | 0.08 × 0.02 × 0.02                  |
| <b><math>T_{min}/T_{max}</math></b>  | 0.691/0.746                     | 0.588/0.746                     | 0.547/0.746                                      | 0.666/0.747                  | 0.642/0.746                  | 0.692/0.746                         |
| <b>Количество измеренных, независимых и наблюдаемых [I &gt; 2σ(I)] отражений</b> | 14871,<br>7890,<br>6753         | 14985,<br>7953,<br>7010         | 44748,<br>23864,<br>13,736                       | 28176,<br>15629,<br>10,790   | 35925,<br>9223,<br>5990      | 29782,<br>6524,<br>4100             |



|   |                     |                     |                     |                     |                     |                     |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $R_{int}$   | 0.026               | 0.018               | 0.058               | 0.031               | 0.244               | 0.063               |
| $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$   | 0.037               | 0.027               | 0.075               | 0.060               | 0.059               | 0.044               |
| $wR(F^2)$   | 0.083               | 0.068               | 0.206               | 0.140               | 0.153               | 0.107               |
| $S$   | 1.04                | 1.03                | 1.02                | 1.07                | 0.97                | 1.02                |
| Количество параметров<br>$\Delta \rho_{max}, \Delta \rho_{min}$<br>( $e \text{ \AA}^{-3}$ ) | 343,<br>0.48, -0.57 | 343,<br>0.52, -0.47 | 958,<br>2.14, -1.25 | 650,<br>0.72, -1.25 | 670,<br>0.74, -1.03 | 346,<br>0.43, -0.48 |

Комплексы 1 и 2 кристаллизуются в триклинной пространственной группе  $P\bar{1}$ . Молекулярные структуры 1 и 2 изображены на рисунке 4.1. и рисунке 4.2. соответственно.

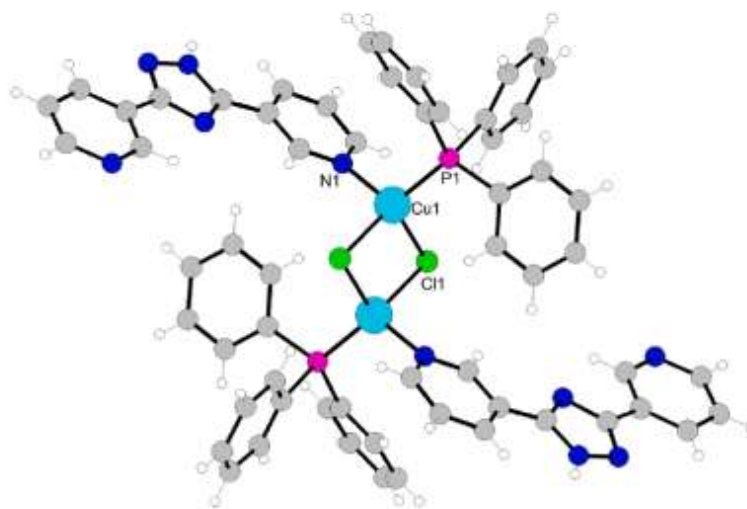


Рис. 4.1. Молекулярная структура комплекса 1, показывающая схему атомной маркировки.

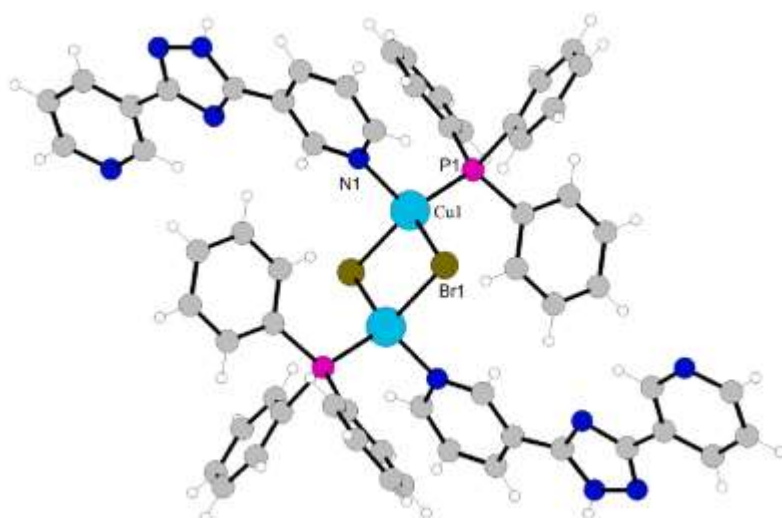


Рис. 4.2. Молекулярная структура комплекса 2, показывающая схему атомной маркировки

Оба комплекса имеют биядерную структуру, похожую ромбическую форму  $\text{Cu}_2\text{X}_2$  ( $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  3,0110(4) Å,  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  3,739(5) Å для 1 комплекса и  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  3,0708(4) Å,  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  3,9798(3) Å для 2 комплекса) плоское ядро, которого имеет кристаллографический центр инверсии в центре димерного кольца. Каждый центр Cu находится в тетраэдрическом координационном окружении, состоящем из двух мостиковых атомов галогенида, одного атома P из  $\text{PPh}_3$  и атома N1 пиридиньного кольца монодентатного лиганда  $L^1$ . Геометрия координационного окружения каждого атома меди является искаженной тетраэдрической ( $\tau_4 = 0,89$  для 1 комплекса и 0,92 для 2 комплекса [36]). Расстояния Cu–X лежат в диапазоне 2,3750(5) и 2,4255(5) Å для мостика Cl и 2,4924(3) и 2,5342(3) Å для мостика Br. Средние расстояния Cu–N и Cu–P для серии димерных комплексов составляют 2,06 и 2,21 Å соответственно и незначительно изменяющиеся в пределах серии. Разделения  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  в димерах намного длиннее по сравнению с суммой радиусов Ван-дер-Ваальса Cu 2,80 Å, что предполагает отсутствие купрофильного связывающего взаимодействия. Для обеих молекул 1 и 2 наблюдаются внутримолекулярные взаимодействия  $\text{C–H}\cdots\text{N}$  и  $\text{C–H}\cdots\text{Cl}$ .

В обоих кристаллах межмолекулярные водородные связи между атомом N некоординированного пиридинового кольца и группой NH триазольных колец образуют одномерную полимерную структуру вдоль оси  $0a$  (рис. 4.3. а). Кроме того, происходят межмолекулярные взаимодействия  $C-H \cdots \pi$  между атомами H фенильных колец и ароматическими кольцами пиразольных, пиридиновых и фенильных фрагментов, а также  $\pi-\pi$  взаимодействия между фенильными кольцами  $PPh_3$  и между триазольными фрагментами (рис. 4.3. б).

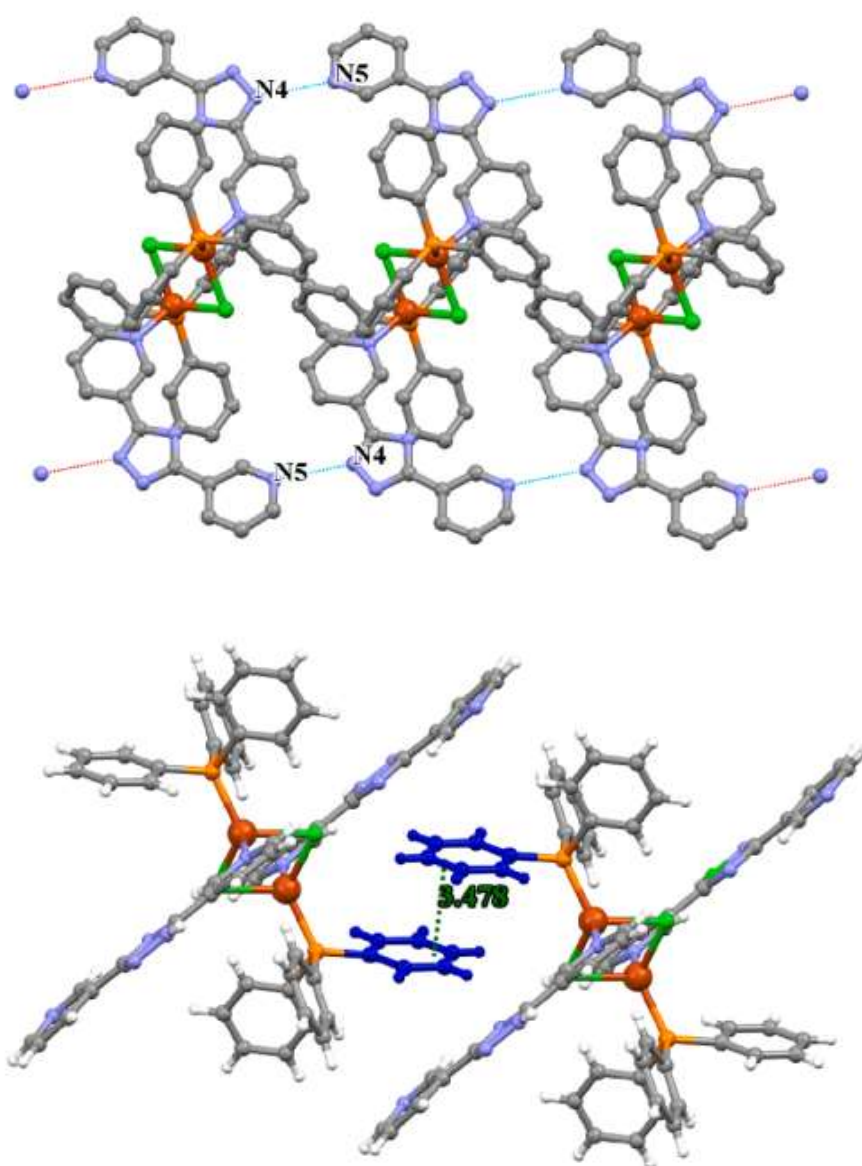


Рис. 4.3. Молекулярная упаковка комплекса 1, указывающая водородные связи (а) и вид 2D-слоев вдоль оси (б)

Кристаллы комплекса 3 относятся к триклинной пространственной группе  $P\bar{1}$ . Как показано на рисунке 4.4. комплекс имеет биядерную структуру. В этом случае  $L^2$  действует как бидентатный мостиковый лиганд, связывая медные центры через оба 4-пиридиновых кольца с расстоянием  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  14,3958(7) Å. Более того, атомы Cu(I) дополнительно координируют хлор и два вспомогательных трифенилфосфиновых лиганда для создания хромофора  $\text{CuNCIP}_2$ . Обычно оба атома Cu(I) принимают искаженную тетраэдрическую геометрию ( $\tau_4 = 0,90$ ) и имеют похожие параметры связи. Углы вокруг центров Cu(I) очевидно различаются (от  $105,0(1)^\circ$  до  $124,67(4)^\circ$ ), что может быть следствием стерических затруднений между лигандом и  $\text{PPh}_3$ . Триазольный лиганд почти плоский: торсионные углы между пиридинскими кольцами и центральным триазольным кольцом составляют  $3,94(10)^\circ$  и  $6,22(10)^\circ$  для 1 комплекса и  $3,13(9)^\circ$  и  $5,22(9)^\circ$  для 2 комплекса. Кристаллическая решетка комплекса 3 дополнительно стабилизирована расширенной сетью водородных связей с участием ионов хлора, атомов азота, триазольного кольца и молекул метанола, а также нековалентными внутримолекулярными взаимодействиями  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}/\text{Cl}$  и  $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ .

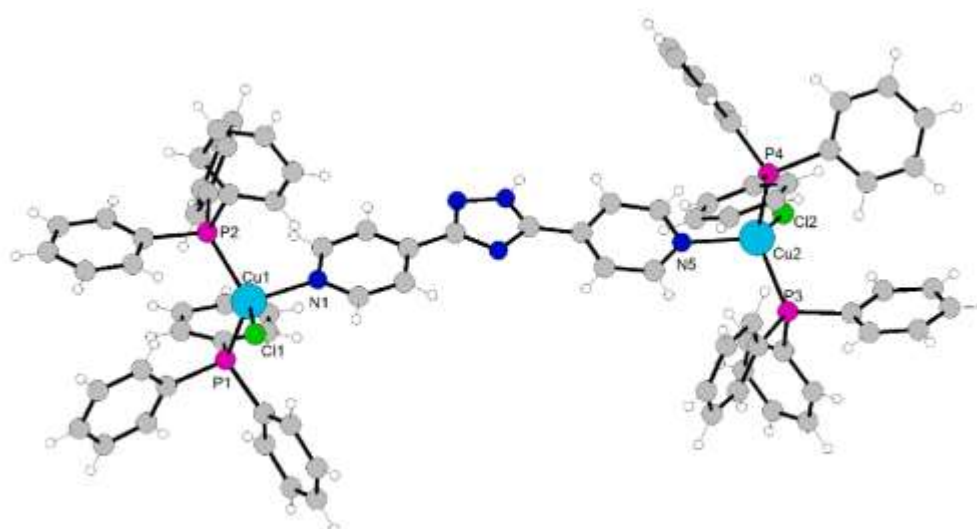


Рис. 4.4. Молекулярная структура комплекса 3, показывающая схему атомной маркировки

В отличие от вышеупомянутых комплексов кристаллическая структура комплекса 4 имеет полимерную 1D цепочечную структуру (рис. 4.5.), в которой лиганды  $L^2$  связывают два неэквивалентных ромбических биядерных ядра  $Cu_2Br_2$  ( $Cu \cdots Cu$  2,9608(13) и 3,0857(10) Å,  $Br \cdots Br$  4,0005(9)/4,0320(8) Å). Комплекс 4 состоит из двух кристаллографически независимых ионов  $Cu$ , двух бромидных анионов, двух лигандов  $PPh_3$  и лиганда  $L^2$ , координированных в бидентатном мостиковом режиме ( $Cu \cdots Cu$  13,7304(8) Å). Каждый атом  $Cu$  принимает типичную тетраэдрическую координационную геометрию ( $\tau_4 = 0,85$  и  $0,95$ ), где ион меди окружен двумя ионами  $Br$ , атомом  $P$  в  $PPh_3$  и атомом  $N$  из  $L^2$ . Расстояния связей  $Cu-N$  в 4 варьируются от 2,035(4) до 2,066 (3) Å, а два расстояния связей  $Cu-P$  составляют 2,2024(9) и 2,2127(14) Å соответственно. Эти расстояния сопоставимы с другими комплексами  $Cu(I)$  с галогенидными мостиками с  $N$ -гетероциклами и  $PPh_3$ . Расстояния  $Cu \cdots Cu$  в ядрах  $\{Cu_2Br_2\}$  длиннее, чем сумма радиусов Ван-дер-Ваальса  $Cu$  (2,8 Å) и указывают на незначительные металлофильные взаимодействия. Два из трех атомов  $N$  лиганда  $L^2$  были координированы с двумя различными ядрами  $\{Cu_2Br_2\}$ , образуя спиральную цепочечную структуру. Мономерные фрагменты соединены в расположении типа «голова к хвосту». Триазольный лиганд заметно скручен: торсионные углы между пиридильными кольцами и центральным триазольным ядром составляют  $18,6(2)^\circ$  и  $10,0(3)^\circ$ .

Координированный бромид-ион соседних молекул 4 действует как акцептор водородной связи и образует водородную связь с  $NH$ -группами триазола соседних сложных молекул, связывая линейные 1D-цепи в 2D-слои (рис. 4.6.). Кроме того, кристаллическая упаковка усилена межмолекулярными взаимодействиями  $C-N \cdots N/Br$  и  $C-N \cdots \pi$ .

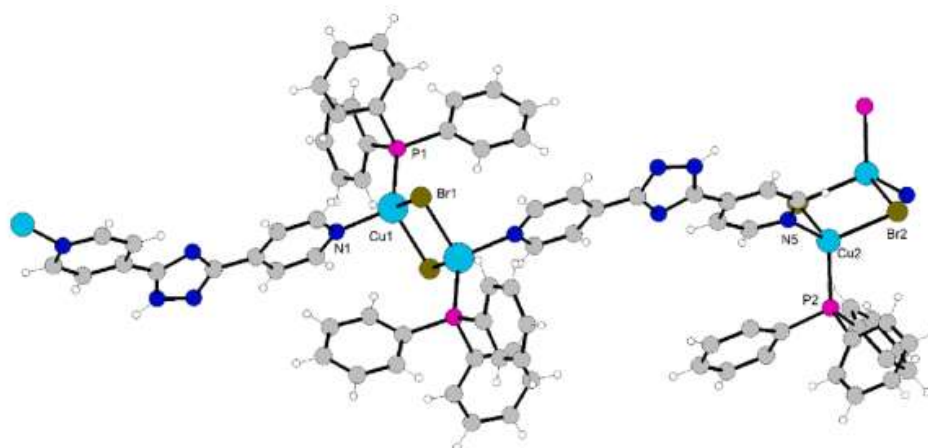


Рис. 4.5. Фрагмент полимерной цепи комплекса 4, показывающий схему атомной маркировки

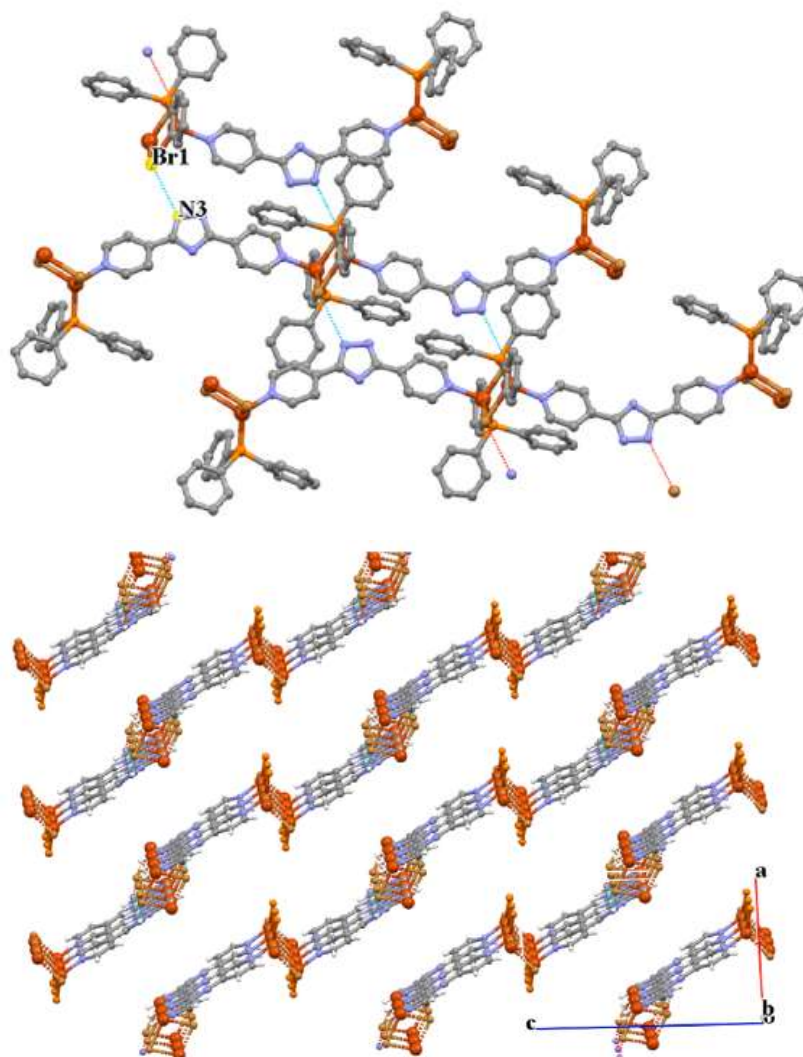


Рис. 4.6. Молекулярная упаковка комплекса 4, указывающая водородные связи (а) и вид 2D-слоев вдоль оси (б)

Исследования методом рентгеновской дифракции показали, что кристаллическая структура 5 комплекса состоит из бесконечного одномерного спирального координационного полимера. Кристаллическая структура 5 комплекса изображена на рисунке 4.7. Асимметричный триазол  $L^3$  в соединении также действует как мостиковый лиганд, связывая два ядра  $Cu_2Cl_2$  через обе пиридиновые единицы. Ион  $Cu(I)$  связывается с атомами азота из  $L^3$  ( $Cu-N$  2,038(3), 2,067(3), Å), два мостиковых аниона  $Cl$  ( $Cu-Cl$  2,3549(12)–2,4931(10) Å) и  $P$  из лиганда трифенилфосфина ( $Cu-P$  2,1822(11), 2,2012(12) Å) и принимает искаженную тетраэдрическую геометрию ( $\tau_4 = 0,80$  и  $0,86$ ). Внутримолекулярное расстояние  $Cu \cdots Cu$  в ромбическом ядре  $Cu_2Cl_2$  составляет 3,2089(8) Å. Сильные стерические препятствия вокруг атомов  $Cu(I)$  могут повлиять на самое высокое расстояние  $Cu \cdots Cu$  в этой серии. Расстояние  $Cu \cdots Cu$  между металлами, связанными одним и тем же мостиковым лигандом  $L^3$ , составляет 11,5266(10) Å. Триазольный лиганд заметно скручен, что определяет спиральную структуру полимера: торсионный угол между 4-пиридильным кольцом и триазольным циклом составляет  $20,39(13)^\circ$ , тогда как торсионный угол между 3-пиридильным и триазольным кольцами составляет  $4,62(10)^\circ$ .

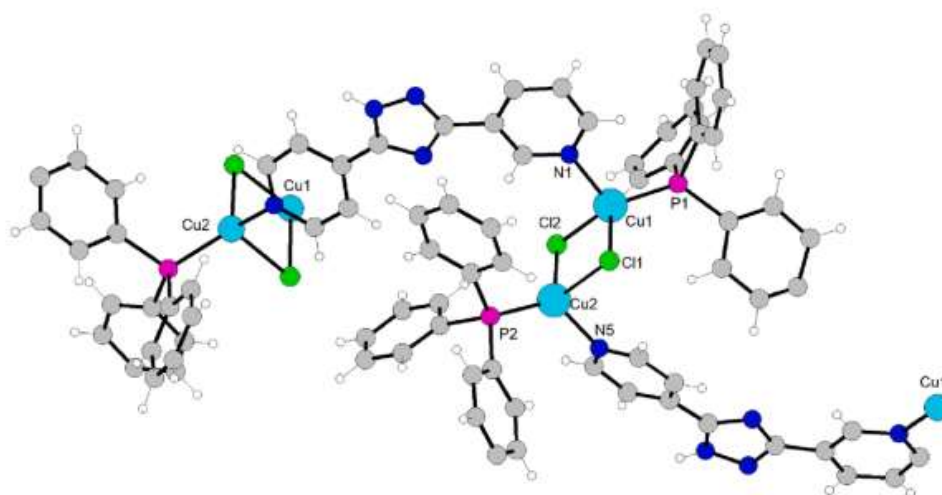


Рис. 4.7. Фрагмент полимерной цепи комплекса 5, показывающий схему атомной маркировки

Полимер 5, который стабилизирован посредством прочной водородной связи с атомом Н триазольного и пиридинового колец лиганда  $L^3$  и хлорид-ионом соседней молекулы, которая соединяет 1D-цепи вдоль оси  $0b$ , образуя гофрированный 2D-слой (рис. 4.8.). Трехмерная супрамолекулярная структура образована межмолекулярными взаимодействиями  $C-H \cdots N/Cl$  и  $C-H \cdots \pi$ .

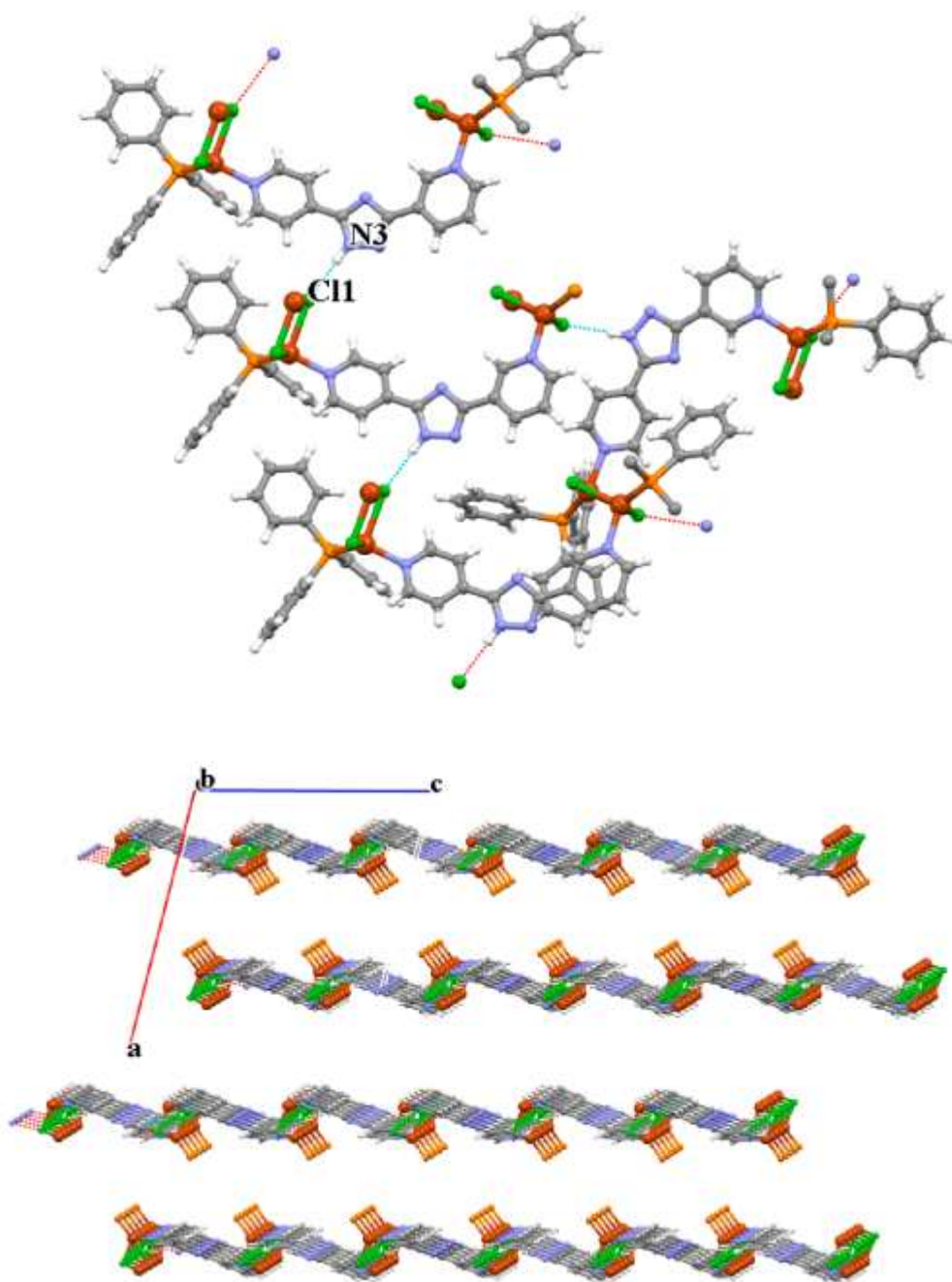


Рис. 4.8. Молекулярная упаковка комплекса 5, указывающая водородные связи (а) и вид 2D-слоев вдоль оси (б)



Согласно данным рентгеновской дифракции монокристалла, комплекс 6 кристаллизуется в моноклинной пространственной группе  $P2_1/c$ . Как показано на рисунке 4.9., асимметричная единица комплекса 6 состоит из одного атома Mn(II), двух координированных триазольных лигандов и двух анионов хлора. Координационное окружение катиона Mn(II) создается двумя триазолильными атомами N (N2, N6) (цис-положение), двумя пиридилными атомами N (N1, N5) (транс-положение) триазольного лиганда и двумя анионами хлора (цис-положение). Органический лиганд координирован хелатным способом. Хелатные циклы слегка искажены из-за стерических затруднений, что приводит к неэквивалентности расстояния Mn-N(триазол) и непланарности хелатных колец. Более того, лиганды заметно скручены, двугранный угол между пиридил-триазольным фрагментом и фенильным кольцом составляет  $48,57^\circ$  и  $43,68^\circ$  для каждой молекулы соответственно. Отдельные виды комплекса 3 связаны через взаимодействия водородных связей N8–H8...Cl1 (расстояние H3A...Cl2 составляет  $2,365 \text{ \AA}$ , а угол N3–H3A...Cl2 составляет  $177,12^\circ$ ) для образования одномерной цепи, которая далее агрегируется в 3D-сетку (рис. 4.10.) через мостиковые молекулы воды.

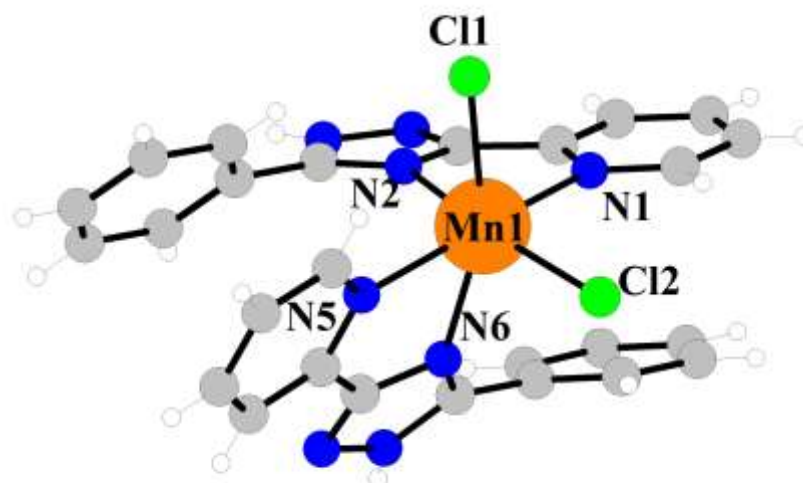


Рис. 4.9. Молекулярная структура комплекса 6, показывающая схему атомной маркировки

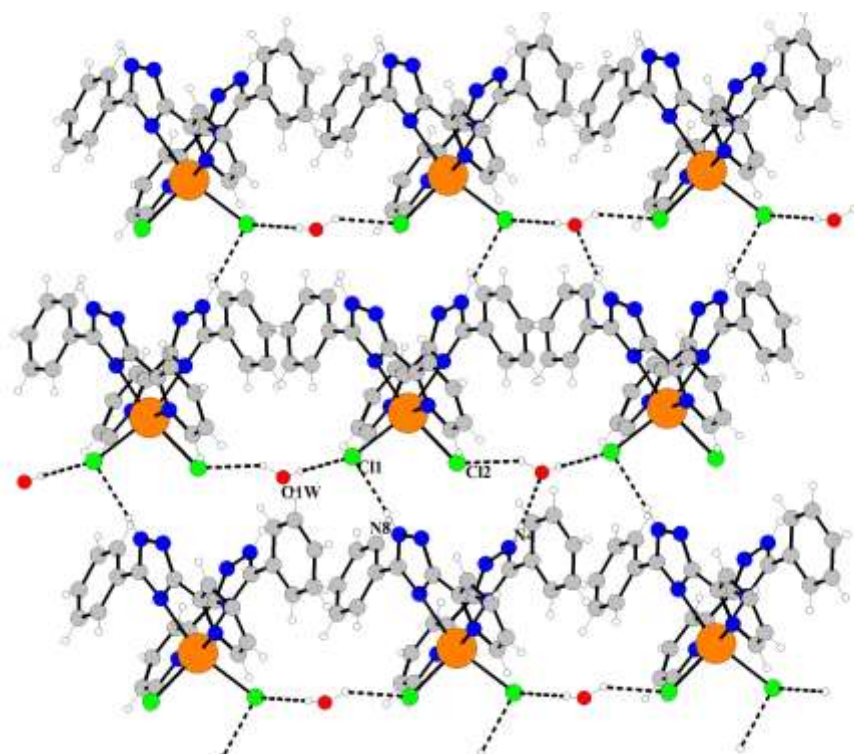


Рис. 4.10. Молекулярная упаковка комплекса 6, указывающая водородные связи

#### 4.5. Люминесцентные свойства комплексов

Электронные спектры были записаны для твердых образцов при комнатной температуре. Все соединения Cu(I) демонстрируют сильные пики поглощения в области УФ высокой энергии от 260 нм до 330 нм и слабое поглощение в области низкой энергии от 350 нм до ~ 450 нм (рис. 4.10.). Согласно литературным данным, пики высокой энергии соответствуют  $\pi$ - $\pi^*$ -переходам на основе лигандов, в то время как слабая полоса поглощения низкой энергии может быть отнесена к переносу заряда металл-лиганд (MLCT), которые отвечают за желтый или оранжевый цвет комплексов [35,37].

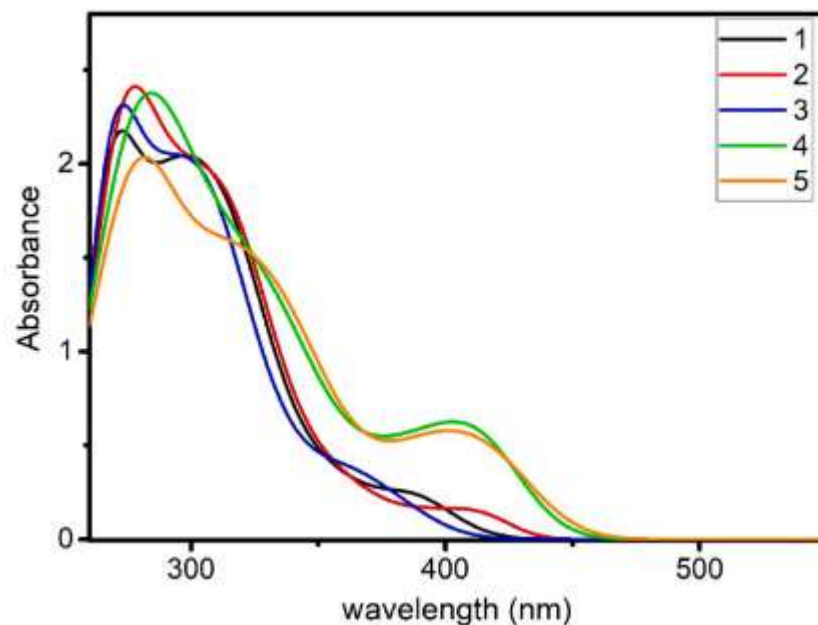


Рис. 4.10. УФ-спектры твердых образцов комплексов 1-5

При свечении УФ-лампы комплексы 1–5 демонстрируют от зеленого до оранжевого излучения. На рисунках 4.11.-4.14. показаны спектры излучения комплексов 1–5 при 298 К и 77 К с кристаллическими образцами, а их фотофизические параметры суммированы в таблице 5. Спектры люминесценции как при 298 К и при 77 К широкие и неструктурированные, что указывает на то, что излучение возникает из перехода с переносом заряда в этом температурном диапазоне. Максимумы излучения 1–5 находятся в диапазоне между 537 и 598 нм при 298 К и между 554 и 605 нм при 77 К. Комплексы 1–3 имеют высокие квантовые выходы излучения (44, 49 и 51 для 1–3 соответственно), в то время как комплексы 4 и 5 демонстрируют умеренную эффективность (7,4 и 11,5 % соответственно).

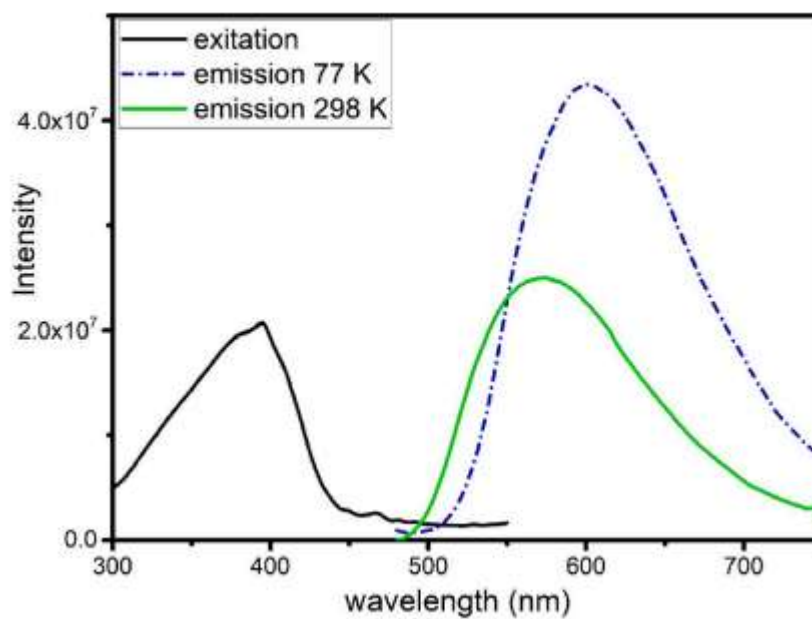


Рис. 4.11. Спектры возбуждения и люминесценции комплекса 1 при 77 и 298 К.

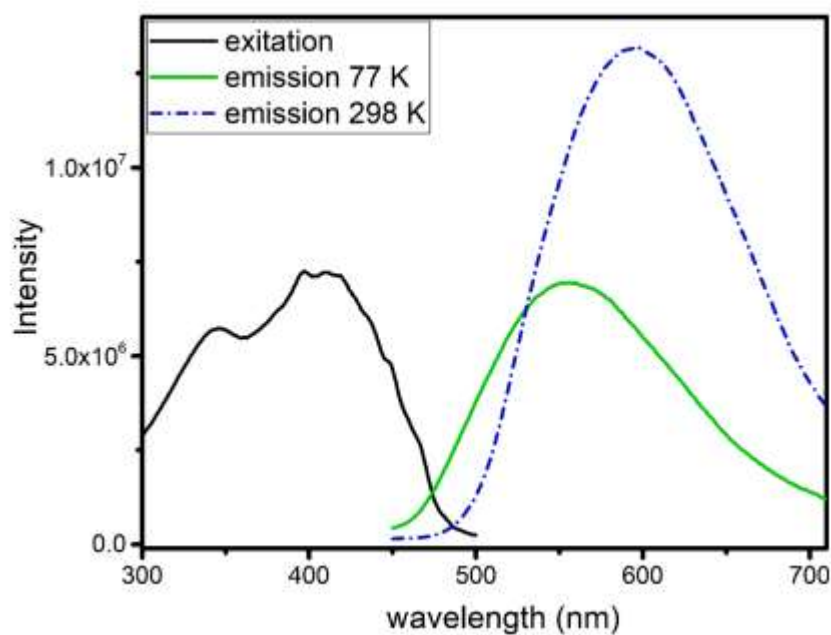


Рис. 4.12. Спектры возбуждения и люминесценции комплекса 2 при 77 и 298 К.

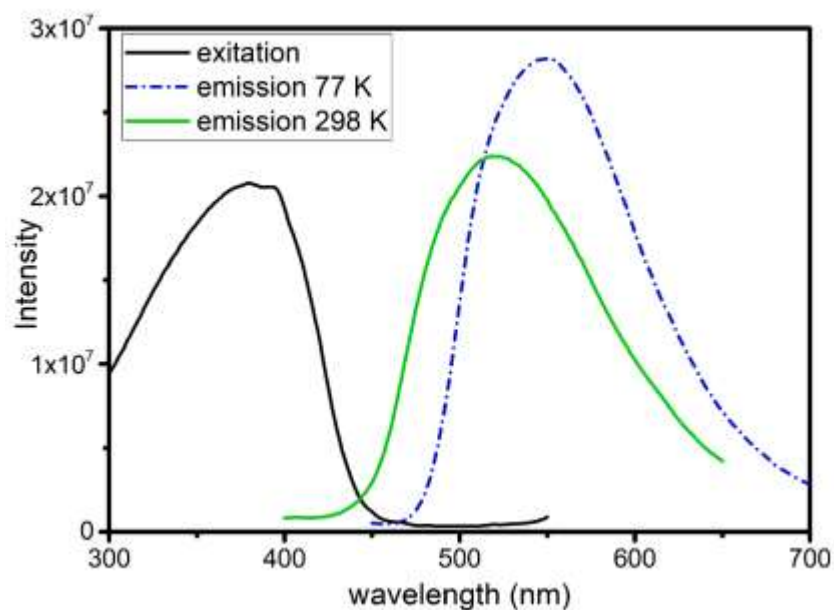


Рис. 4.13. Спектры возбуждения и люминесценции комплекса 3 при 77 и 298 К.

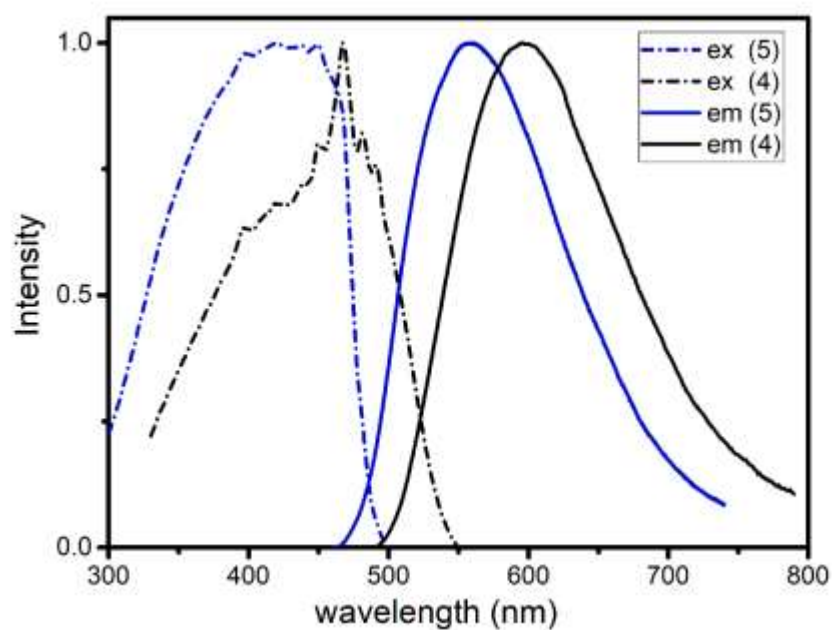


Рис. 4.14. Спектры возбуждения и люминесценции комплекса 4 и 5 при 77 и 298 К.

Время жизни эмиссии 1, 2 и 5 оценивалось методом наименьших квадратов для затухания эмиссии с использованием моноэкспоненциальной функции, а затухание эмиссии для комплексов 3 и 4 оценивалось с помощью двойной экспоненциальной функции. Это приводит к согласию о том, что в

кристаллической структуре 3 и 4 есть два кристаллографически различных центра Cu, эти два компонента эмиссии могут быть получены из этих двух различных ядер с одним и тем же эмиссионным состоянием. Рассчитанные времена жизни эмиссии комплексов 1–5 показаны в таблице 5.

Таблица 5.

Суммарные фотофизические свойства комплексов 1-6

| Комплекс  | 1                  | 2                  | 3                  | 4   | 5    | 6                        |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|-----|------|--------------------------|
| <b>Твердое вещество (кристаллическая форма) 298 К</b> |                    |                    |                    |     |      |                          |
| $\lambda_{\max}$ (нм)                                 | 575                | 558                | 521                | 596 | 558  | –                        |
| $\tau$ (нс)   | 16,1               | 16,4               | 5,5                | 3,3 | 5,6  | 1,37 (14%)<br>6,17 (86%) |
| QY (%)  | 44                 | 49                 | 51                 | 7,4 | 11,5 | 43,9                     |
| $k_r$ (с <sup>-1</sup> )                              | $1.03 \times 10^4$ | $7.6 \times 10^3$  | $7.46 \times 10^3$ | –   | –    | –                        |
| CIE   | 0.32;0.51          | 0.35;0.52          | 0.32;0.49          | –   | –    | 0.15;0.07                |
| <b>Твердое вещество (кристаллическая форма) 77 К</b>  |                    |                    |                    |     |      |                          |
| $\lambda_{\max}$ (нм)                                 | 602                | 576                | 548                | –   | –    | –                        |
| $\tau$ (нс)   | 62,9               | 79,2               | 125,9              | –   | –    | –                        |
| QY (%)  | 65                 | 60                 | 94                 | –   | –    | –                        |
| $k_r$ (с <sup>-1</sup> )                              | $2.67 \times 10^4$ | $2.92 \times 10^4$ | $7.53 \times 10^4$ | –   | –    | –                        |
| $\Delta E(S-T)$ (см <sup>-1</sup> )                   | 998                | 954                | 979                | –   | –    | –                        |

Каждый спектр испускания при 77 К смещался в сторону более низких энергий, чем при комнатной температуре. Что касается влияния галогенидных лигандов, спектры испускания бромидных комплексов появлялись в более коротком диапазоне длин волн по сравнению со спектрами комплексов на основе хлорид-аниона. При 77 К квантовый выход и время жизни 1, 2 и 3 значительно увеличиваются, указывая на то, что

помимо флуоресценции, термически активированная задержанная флуоресценция (TADF) также вносит большой вклад в испускание [38–40]. Для подтверждения этого предположения была зарегистрирована температурная зависимость времени жизни для этих комплексов (рис. 4.15.).

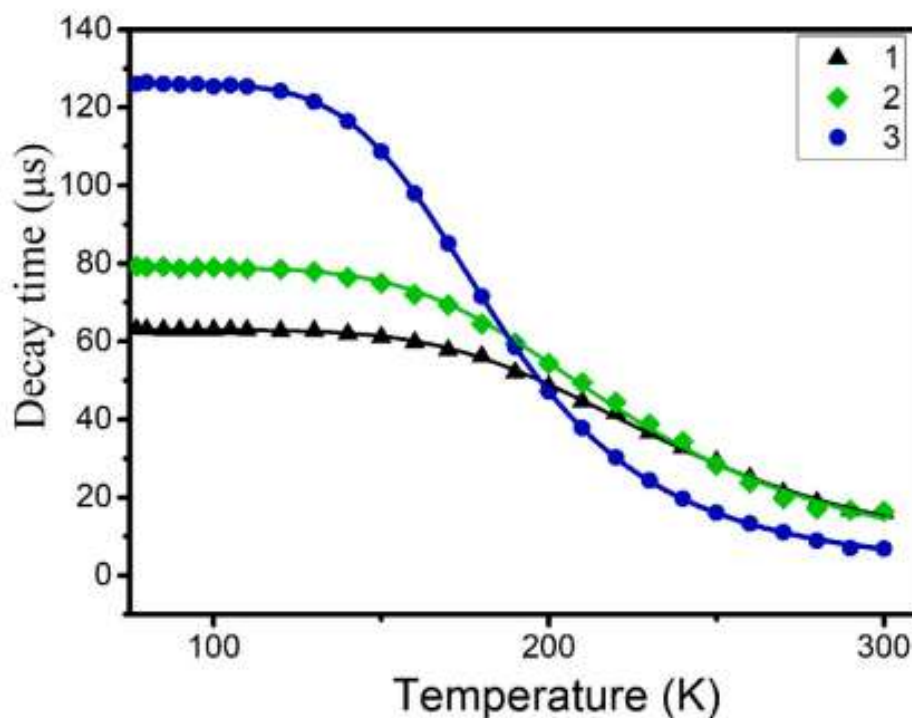


Рис. 4.15. Температурная зависимость времени жизни излучения 1–3 в твердом состоянии. Сплошные линии рассчитаны с использованием уравнения.

Температурная зависимость времени жизни для комплекса 3 имеет сигма-образную форму, типичную для излучателей TADF: время распада увеличивается от  $t_{obs} = 6,85$  мкс при 300 К до 125,95 мкс при 77 К. С ростом температуры происходит быстрая интеркомбинационная конверсия в состояние S1 и открывается дополнительный радиационный процесс TADF по пути распада из состояния S1. Это приводит к резкому уменьшению времени распада излучения и к наблюдаемому синему смещению спектра излучения, поскольку излучающее состояние S1 лежит выше по энергии, чем состояние T1. Согласно литературе, температурные зависимости наблюдаемых данных о времени жизни могут быть выражены с

использованием следующего уравнения [38] и позволяют нам определить важные параметры TADF [41,42].

$$\tau(T) = \frac{3 + \exp\left(-\frac{\Delta E(S_1-T_1)}{k_B T}\right)}{\frac{3}{\tau(T_1)} + \left[\frac{1}{\tau(S_1)} * \exp\left(-\frac{\Delta E(S_1-T_1)}{k_B T}\right)\right]} \quad (1)$$

Как показано на рис. 4.6., сплошная кривая подгонки хорошо совпадает с экспериментальными данными, подтверждая наличие TADF. Параметры полученные путем подгонки eq(1) составляют  $\tau(S_1) = 1,11$  мкс,  $\tau(T_1) = 57,42$  мкс, соответственно. Полученные значения  $\Delta E(S_1-T_1)$  для примерно согласуются со спектральными сдвигами  $\sim 1000$  см<sup>-1</sup> между 298 и 77 К, что указывает на то, что двухуровневая модель является разумной для этого температурного диапазона. Комплексы 1 и 2 также проявляют свойства излучателя TADF. Учитывая данные для ранее описанного комплекса  $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{L}^1_2(\text{PPh}_3)_2$ , изоструктурного комплексам 1 и 2, вычисленные энергии расщепления синглета–триплета закономерно увеличиваются в ряду  $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$ .

Таким образом, для комплексов 1–3 синглетное (M + X)LCT состояние легко термически доступно из триплетного излучательного состояния при комнатной температуре, поскольку  $\Delta E(S_1-T_1)$  между этими состояниями мало. Люминесцентные синглетные компоненты, рассчитанные по уравнению (2).

$$\frac{I(T_1)}{I_{\text{tot}}} = \left(1 + \frac{QY(S_1)\tau(T_1)}{3QY(T_1)\tau(S_1)} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)\right)^{-1} \quad (2)$$

В результате расчетные синглетные компоненты комплекса 3 при 298 К превышают 97 %, что указывает на то, что излучение при комнатной температуре реализуется в основном из синглетного состояния (M + X)LCT. Для 1 и 2 процент синглетного излучения составляет всего 81 и 83 %



соответственно. Поэтому 1 и 2 излучают свет из состояний  $1(M + X)LCT$  и  $3(M + X)LCT$  при комнатной температуре.

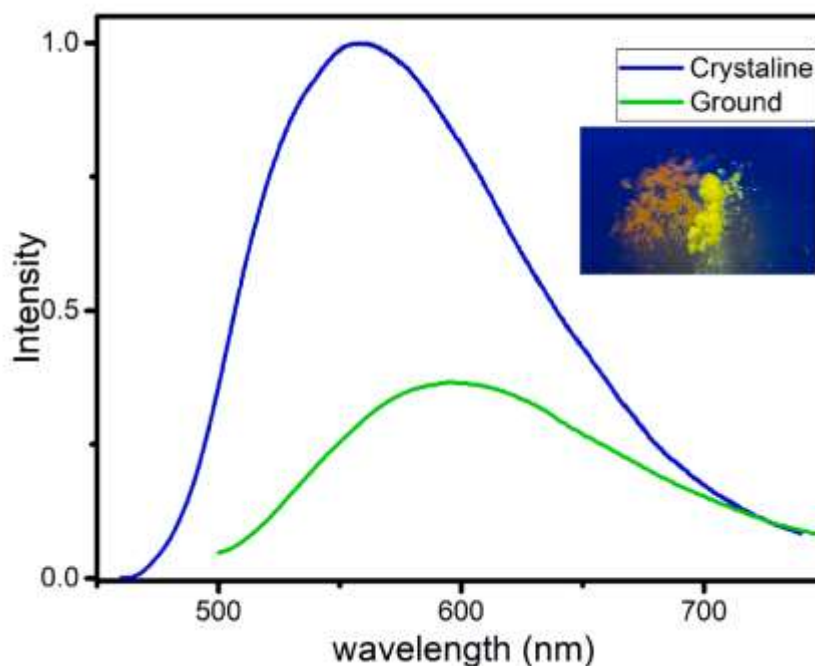
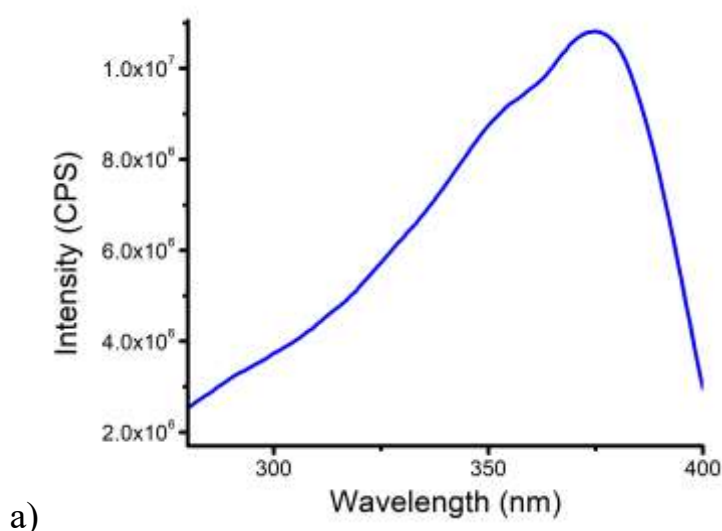


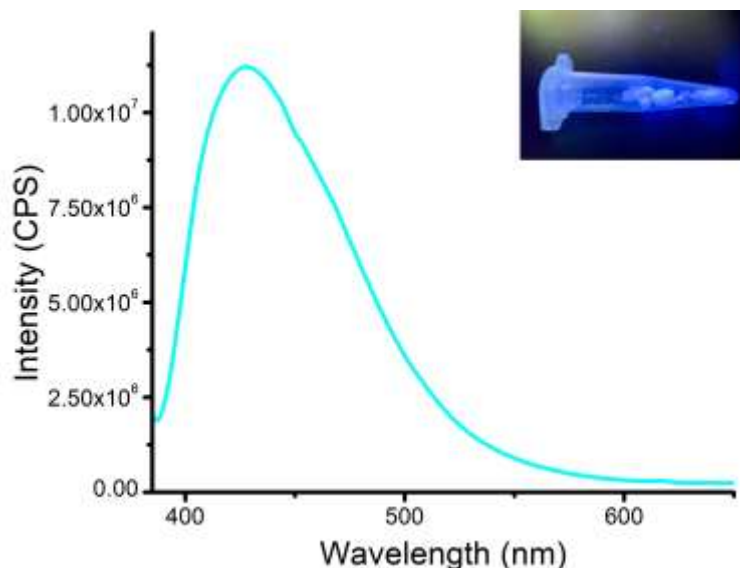
Рис. 4.16. Спектры люминесценции кристаллического и измельченного образца комплекса 5. Вставка – фотография кристаллического и измельченного образца комплекса 5 под УФ-лампой.

Комплексы 4 и 5 не проявляют излучение TADF, являясь классическими  $3(M + X)LCT$  излучателями в диапазоне температур 77–298 К. Более того, комплекс 5 проявил механолюминесцентные свойства. При растирании в агатовой ступке пестиком эмиссия характеризовалась заметным изменением цвета излучения при растирании, переходя от желтовато-зеленого к оранжевому. Как показано на рис. 4.16., пик излучения свежеприготовленного кристалла комплекса 5 смещается с 558 до 597 нм. В дополнение к батохромному сдвигу полосы излучения заземление сопровождается уменьшением квантового выхода люминесценции с 11,5 до 3,4 %. Обратимость механохромизма была проверена как термической обработкой, так и обработкой растворителем, но в обоих случаях не увенчалась успехом: оранжевое излучение не изменилось. По нашему мнению, причиной свойств комплекса 5 является разрушение двумерной

надмолекулярной структуры соединения. Необратимость изменения люминесценции, очевидно, связана с полимерной природой комплекса 5, не позволяющей восстановить исходную структуру внешним воздействием.

Комплекс 6 демонстрирует ярко-синее (рисунок 4.17.) излучение при возбуждении УФ-лампой с координатами Международной комиссии по освещению (CIE)  $X = 0,15$ ;  $Y = 0,07$ . Соединение демонстрирует широкий и невыразительный спектр излучения с максимумом, центрированным на  $\lambda_{em} = 428$  нм с высокой интенсивностью (PLQY = 0,43) и показывает биэкспоненциальный спад, составляющий  $\tau_1 = 1,37$  мкс (14%),  $\tau_2 = 6,17$  мкс (86%). Это означает, что излучение соединения 6 можно приписать триплет-синглетным переходам (фосфоресценции). Из-за сходства полос излучения с полосой 5 при 77К, излучение этого комплекса марганца(II) можно приписать  $\pi^*-\pi$  переходам триазол-лиганда. Этот результат оказался для нас довольно неожиданным, поскольку наличие парамагнитных катионов Mn(II), связанных с гетероциклическим лигандом, должно приводить к тушению голубой люминесценции лиганда. Ранее описанные комплексы марганца с триазолом [43] и родственными производными пиразола [28] показали очень слабую люминесценцию. При этом комплекс не только демонстрирует высокую интенсивность излучения, но и показывает высокий квантовый выход – 43%, что по нашим данным является рекордным значением для голубой люминесценции комплексов марганца.





б)

Рис. 4.17. а) спектры PLE и б) спектры PL комплекса 6 при 298 К. Вставка – фотография измельченного образца комплекса 6 под УФ-лампой.

## ВЫВОДЫ

1. Были синтезированы четыре лиганда ( $L^1$ - $L^4$ ) представляющие собой пиридилтриазолы, а также пять комплексов меди(I) с  $L^1$ - $L^3$  и  $CuX$  ( $X = Cl, Br$ ) и один комплекс марганца(II) с  $L^4$ .

2. Полученные координационные соединения были проанализированы физическими методами исследования, в том числе и рентгеноструктурным анализом.

3,5-бис(пиридин-3-ил)-1H-1,2,4-триазол ( $L^1$ ) действует как монодентатный лиганд, тогда как 3,5-бис(пиридин-4-ил)-1H-1,2,4-триазол ( $L^2$ ) и 5-(пиридин-4-ил)-3-(пиридин-3-ил)-1H-1,2,4-триазол ( $L^3$ ) демонстрируют бидентатный режим координации. Кроме того, хлоридные и бромидные анионы также играют важную роль в структурных архитектурах, выступая в качестве терминальных и мостиковых лигандов. 5-(пиридин-2-ил)-3-фенил-1,2,4-триазол образует хелатные циклы, являясь бидентатным лигандом.

3. Была проведена оценка фотофизических свойств комплексов. Биядерные комплексы 1–3 демонстрируют сильную зеленую люминесценцию в кристаллах, демонстрируя около 50 % квантовых выходов фотолюминесценции, в то время как полимерные комплексы демонстрируют умеренную эмиссию в желтой области. Исследования эмиссии показывают, что комплексы 1–3 испускают TADF из состояния  $1(M + X)LCT$  при комнатной температуре из-за их небольшой синглетно-триплетной разницы энергий.

Молекулярный комплекс  $Mn(L^4)_2Cl_2 \cdot H_2O$ , демонстрирует чрезвычайно высокий для парамагнитных комплексов квантовый выход синего излучения (43 %), что по нашим данным является рекордным значением для синей люминесценции комплексов марганца. Мы считаем, что данное соединение будет востребовано для разработки синих OLED на основе комплексов марганца.

Результаты данной работы также были опубликованы в статье в международном журнале [44] и были включены в тезисы докладов на международной конференции [45, 46].

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang, X. Recent advances in the design of afterglow materials: Mechanisms, structural regulation strategies and applications / X. Yang, G.I.N. Waterhouse, S. Lu, J. Yu // *Chem. Soc. Rev.* – 2023. Vol. 52, – P. 8005.
2. Tsuge, K. Luminescent copper (I) complexes with halogenido-bridged dimeric core / K. Tsuge, Y. Chishina, H. Hashiguchi, Y. Sasaki, M. Kato, S. Ishizaka, N. Kitamura // *Coord. Chem. Rev.* – 2016. – Vol. 306, – P. 636.
3. Mensah, A. Recent progress in luminescent Cu(I) halide complexes: A mini-review, / A. Mensah, J.-J. Shao, J.-L. Ni, G.-J. Li, F.-M. Wang, L.-Z. Chen // *Front. Chem.* – 2022. – P. 816363.
4. Armaroli, N. Photoactive mono- and polynuclear Cu (I)–phenanthrolines. A viable alternative to Ru (II)–polypyridines? / N. Armaroli // *Chem. Soc. Rev.* – 2001. – Vol. 30, – P. 113.
5. Ruthkosky, M. Electron and energy transfer from CuI MLCT excited states, / M. Ruthkosky, C.A. Kelly, F.N. Castellano, G.J. Meyer // *Coord. Chem. Rev.* – 1998. – Vol. 171, – P. 309.
6. Housecroft, C.E. TADF: Enabling luminescent copper(I) coordination compounds for light-emitting electrochemical cells, / C.E. Housecroft, E.C. Constable // *J. Mater. Chem. C* – 2022. – Vol. 10, – P. 4456.
7. Amouri, H. Luminescent complexes of platinum, iridium, and coinage metals containing N-heterocyclic carbene ligands: Design, structural diversity, and photophysical properties / H. Amouri // *Chem. Rev.* – 2023. Vol. 123, – P. 230.
8. Alsaedi, M.S. Insight into luminescent iridium complexes: Their potential in lightemitting electrochemical cells / M.S. Alsaedi // *J. Saudi Chem. Soc.* – 2022. – P. 101442.
9. Liu, Z. Luminescent iridium complexes and their applications / Z. Liu, Z. Bian, C. Huang // *Mol. Organomet. Mater. Opt.* – 2010. – P. 113.

10. Hei, X. Blending ionic and coordinate bonds in hybrid semiconductor materials: A General approach toward robust and solution-processable covalent/coordinate network structures / X. Hei, W. Liu, K. Zhu, S.J. Teat, S. Jensen, M. Li, D.M. O'Carroll, K. Wei, K. Tan, M. Cotlet, T. Thonhauser, J. Li // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – Vol. 42, – P. 4242.
11. Baranov, A.Y. A new subclass of copper(i) hybrid emitters showing TADF with near-unity quantum yields and a strong solvatochromic effect, / A.Y. Baranov, M.I. Rakhmanova, X. Hei, D.G. Samsonenko, D.V. Stass, I. Y. Bagryanskaya, M.R. Ryzhikov, V.P. Fedin, J. Li, A.V. Artem'ev // *Chem. Commun.* – 2023. – Vol. 59, – P. 2923.
12. Sun, C. Nuclearity control for efficient thermally activated delayed fluorescence in a CuI complex and its halogen-bridged dimer / C. Sun, L. Llanos, P. Arce, A. Oliver, R. Wannemacher, J. Cabanillas-Gonzalez, L. Lemus, D. Aravena // *Chem. Mater.* – 2021. – Vol. 33, – P. 6383.
13. Almushaikeh, A.M. Zero-dimensional Cu(i)-based organometallic halide with green cluster-centred emission for high resolution X-ray imaging screens / A.M. Almushaikeh, H. Wang, L. Guti'erez-Arzaluz, J. Yin, R.-W. Huang, O.M. Bakr, O.F. Mohammed // *Chem. Commun.* – 2023. – Vol. 59, – P. 4447.
14. Ji, X. Mono- and Bi-dentate chiral ligands lead to efficient circularly polarized luminescence in 0D and 3D semiconducting copper(I) iodides / X. Ji, Y. Liu, R. Li, Z. Zhang, X. Zhang, C. Chen, J. Chen, H. Lu, R. Chen, L. Mao // *Adv. Optical Mater.* – 2023. – P. 2300541.
15. Baranov, A.Y. Beyond classical coordination chemistry: The first case of a triply bridging phosphine ligand / A.Y. Baranov, E.A. Pritchina, A.S. Berezin, D.G. Samsonenko, V.P. Fedin, N. A. Belogorlova, N.P. Gritsan, A.V. Artem'ev // *Angew. Chem.* – 2021. – Int. Ed. 60, – P.12577.

16. Au, V.-K.-M. Organic light-emitting diodes based on luminescent self-assembled materials of copper (I) / V.-K.-M. // *Energy Fuels* –2021. –Vol. 35, – P. 18982.
17. Gusev, A. Mononuclear copper(I) complexes bearing 3-phenyl-5-(pyridin-4-yl)-1,2,4-triazole ligand: synthesis, crystal structure, TADF-luminescence, and mechanochromic effects / A. Gusev, E. Braga, E. Zamnius, M. Kiskin, A. Ali, G. Baryshnikov, W. Linert // *Dalton Trans.* – 2023. – Vol. 52, – P. 14995.
18. Ohara, H. Simple and extremely efficient blue emitters based on mononuclear Cu(I)-halide complexes with delayed fluorescence / H. Ohara, A. Kobayashi, M. Kato // *Dalton Trans.* – 2014. – Vol. 43, – P. 17317.
19. Ohara, H. Effects of N-heteroaromatic ligands on highly luminescent mononuclear copper(I)-halide complexes / H. Ohara, A. Kobayashi, M. Kato // *Comptes Rendus Chimie* – 2015. – Vol. 18, – P. 766.
20. Gusev, A. Structure and excitationdependent emission of novel zinc complexes with pyridyltriazoles / A. Gusev, E. Braga, E. Zamnius, M. Kiskin, M. Kryukova, A. Baryshnikova, B. Minaev, G. Baryshnikov, H. Ågren, W. Linert // *RSC Adv.* – 2019. – P. 22143.
21. Gusev, A. Structure and tuneable luminescence in polymeric zinc compounds based on 3-(3-pyridyl)-5-(4-pyridyl)-1, 2, 4-triazole / A. Gusev, E. Braga, Y. Baluda, M. Kiskin, M. Kryukova, N. Karaush-Karmazin, G. Baryshnikov, A. Kuklin, B. Minaev, H. Ågren, // *Polyhedron* – 2020. – Vol. 191, – P. 114768.
22. Gusev, A.N. Zinc(II) complexes of 3,5-bis (4-pyridyl)-1H-1,2,4-triazole: Synthesis, the role of counter-anions in the formation of a type of crystal structure, and luminescence properties / A.N. Gusev, E.V. Braga, E.A. Zamnius, I.A. Nauhatskiy, M.A. Kryukova, M. A. Kiskin, E.V. Alexandrov, A.V. Sokolov, W. Linert, // *Polyhedron* – 2023. – Vol. 243, – P. 116573.

23. Gusev, A. Structure and emission properties of dinuclear copper(I) complexes with pyridyltriazole / A. Gusev, M. Kiskin, E. Braga, E. Zamnius, M. Kryukova, N. Karaush-Karmazin, G. Baryshnikov, B. Minaev, W. Linert // RSC Adv. – 2023. – Vol. 13, – P. 3899.
24. a) Liang Dehai, Mn<sup>2+</sup>-Based Luminescent Metal Halides: Syntheses, Properties, and Applications / Dehai Liang, Hongbin Xiao, Wensi Cai, Shirong Lu, Shuangyi Zhao, Zhigang Zang, Lei Xie // Adv. Optical Mater. – 2023. Vol. 11, – P. 2202997;  
b) Artem'ev, A.V. Photo- and triboluminescent robust 1D polymers made of Mn(II) halides and meta-carborane based bis(phosphine oxide) / Alexander V. Artem'ev, Maria P. Davydova, Alexey S. Berezin, Taisiya S. Sukhikh and Denis G. Samsonenko // Inorg. Chem. Front. – 2021. Vol. 8, – P. 2261–2270;  
c) Alexander V. Artem'ev, Luminescence of the Mn<sup>2+</sup> ion in non-Oh and Td coordination environments: the missing case of square pyramid / Alexander V. Artem'ev, Maria P. Davydova, Alexey S. Berezin, Valery K. Brel, Vasili P. Morgalyuk, Irina Yu. Bagryanskaya and Denis G. Samsonenko // Dalton Trans. – 2019. – Vol. 48, – P. 16448.  
d) Artem'ev, A.V. A family of Mn(II) complexes exhibiting strong photo- and triboluminescence as well as polymorphic luminescence / Alexander V. Artem'ev, Maria P. Davydova, Mariana I. Rakhmanova, Irina Yu. Bagryanskaya Denis P. Pishchur // Inorg. Chem. Front. – 2021. – Vol. 8, – P. 3767.
25. a) Qin, Y. Designing Highly Efficient Phosphorescent Neutral Tetrahedral Manganese(II) Complexes for Organic Light-Emitting Diodes // Yanyan Qin, Peng Tao, Long Gao, Pengfei She, Shujuan Liu, Xiangling Li, Feiyang Li, Hua Wang, Qiang Zhao, Yanqin Miao, Wei Huang / Adv. Optical Mater. – 2019. – Vol. 7, – P. 1801160;  
b) Xu, L. Green-Light-Emitting Diodes based on Tetrabromide



- Manganese(II) Complex through Solution Process, // Liang-Jin Xu, Cheng-Zhe Sun, Hui Xiao, Yue Wu, and Zhong-Ning Chen / *Adv. Mater.* – 2017. – P. 1605739;
- c) Yan, S. Synthesis of 0D Manganese-Based Organic–Inorganic Hybrid Perovskite and Its Application in Lead-Free Red Light-Emitting Diode / Siyu Yan, Wanli Tian, Hua Chen, Kaixin Tang, Tingting Lin, Gaoyu Zhong, Longzhen Qiu, Xiaoyong Pan, and Weizhi Wang // *Adv. Funct. Mater.* – 2021. – P. 2100855;
- d) Jana, A. Efficient organic manganese(II) bromide green-light-emitting diodes enabled by manipulating the hole and electron transport layer / Atanu Jana, Vijaya Gopalan Sree, Qiankai Ba, Seong Chan Cho, Sang Uck Lee, Sangeun Cho, Yongcheol Jo, Abhishek Meena, Hyungsang Kim and Hyunsik Im // *J. Mater. Chem. C* – 2021. – Vol. 9, – P. 11314-11323.
26. Berezin, A.S. Temperature- and excitation wavelength-dependent emission in a manganese(II) complex / Alexey S. Berezin, Katerina A. Vinogradova, Vladimir A. Nadolinny, Taisiya S. Sukhikh, Viktor P. Krivopalov, Elena B. Nikolaenkova, Mark B. Bushuev // *Dalton Trans.* – 2018. – Vol. 47, – P. 1657-1665.
27. Ouellette, W. Solid State Coordination Chemistry of Metal-1,2,4-Triazoles and Related Metal-4-Pyridyltetrazolates / W. Ouellette, S. Jones, J. Zubieta // *CrystEngComm* – 2011. – Vol. 13, № 14. – P. 4457.
28. Beckmann U. New Ditopic and Tripodal 1,2,4-Triazole and Tetrazole-Based Ligands for Coordination Chemistry / U. Beckmann, S. Brooker // *Coordination Chemistry Reviews* – 2003. – Vol. 245, – P. 17.
29. Haasnoot J.G. Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands / J.G. Haasnoot // *Coordination Chemistry Reviews* – 2000. – Vol. 200, – P. 131.

30. Triazoles and Tetrazoles: Prime Ligands to Generate Remarkable Coordination Materials / G. Aromi, L.A. Barrios, O. Roubeau, [et al.] // *Coordination Chemistry Reviews* – 2011. – Vol. 255, – P. 485-546.
31. Zhang J-P Crystal engineering of binary metal imidazolate and triazolate frameworks / J-P. Zhang, X-M. Chen // *Chemical Communications* – 2006. – P. 1689.
32. Haasnoot J.G. Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands / J.G. Haasnoot // *Coordination Chemistry Reviews* – 2000. – Vol. 200, – P. 131.
33. Chi Y. Self-Assembly of Polynuclear Complexes Based on Spacer- Armed Pyridylazoles/ Y. Chi, B. Tong, P-T. Chou // *Coordination Chemistry Reviews* – 2014. – Vol. 281, – P. 1.
34. a) Krause, L. Stalke D Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination / L. Krause, R. Herbst-Irmer, G.M. Sheldrick // *J. Appl. Cryst.* – 2015. – Vol. 48, – P. 3–10;  
 b) Dolomanov, O.V. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann // *J. Appl. Crystallogr.* – 2009. – Vol. 42, – P. 339–341;  
 c) Sheldrick, G.M. A short history of SHELX / G.M. Sheldrick // *Acta Cryst* – 2008. – A. 64, –P. 112–122;  
 d) G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* – 2015. – Vol.17, – P. 3–8.
35. Yang, L. Structural variation in copper(I) complexes with pyridylmethanamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index,  $\tau_4$ , / L. Yang, D.R. Powell, R.P. Houser // *Dalton Trans.* – 2007. – P. 955.
36. Wang, L. Simple cuprous iodide complexbased crystals with deep blue emission and high photoluminescence quantum yield up to 100%, / L.

- Wang, Y. Guo, B. Yu, W. Zhang, T. Li, J. Qu // *Appl Organometal Chem.* – 2019. – E. 4731.
37. Li, X. Bluish-green Cu(I) dimers chelated with thiophene ring-introduced diphosphine ligands for both singlet and triplet harvesting in OLEDs / X. Li, J. Zhang, Z. Zhao, X. Yu, P. Li, Y. Yao, Z. Liu, Q. Jin, Z. Bian, Z. Lu, C. Huang // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2019. – Vol. 11, – P. 3262.
38. Leitzl, M. J. Copper(I) complexes for thermally activated delayed fluorescence: From photophysical to device properties / M.J. Leitzl, D.M. Zink, A. Schinabeck, T. Baumann, D. Volz, H. Yersin // *Top. Curr. Chem.* – 2016. – Vol. 374, – P. 141.
39. Czerwieniec, R. Cu(I) Complexes – Thermally activated delayed fluorescence. Photophysical approach and material design / R. Czerwieniec, M.J. Leitzl, H.H.H. Homeier, H. Yersin // *Coord. Chem. Rev.*– 2016. – Vol. 325, – P. 2.
40. Leitzl, M.J. Brightly blue and green emitting Cu(I) dimers for singlet harvesting in OLEDs / M.J. Leitzl, F.-R. Kühle, H.A. Mayer, L. Wesemann, H. Yersin // *J. Phys. Chem.* – 2013. – A. 117, – P. 11823.
41. Xu, K. Largely color-tuning prompt and delayed fluorescence: Dinuclear Cu(I) halide complexes with tert-amines and phosphines / K. Xu, B.-L. Chen, F. Yang, L. Liu, X.-X. Zhong, L. Wang, X.-J. Zhu, F.-B. Li, W.- Y. Wong, H.-M. Qin // *Inorg. Chem.* – 2021. –Vol. 60, – P. 4841.
42. Klein, M. Cu(I) and Ag(I) complexes with a new type of rigid tridentate N, P, PLigand for thermally activated delayed fluorescence and OLEDs with high external quantum efficiency / M. Klein, N. Rau, M. Wende, J. Sundermeyer, G. Cheng, C.-M. Che, A. Schinabeck, H. Yersin // *Chem. Mater.* – 2020. – Vol. 32, – P. 10365.
43. a) Ge, H. Synthesis, structures and luminescence properties of three manganese coordination polymers with bis(1,2,4-triazol-1-ylmethyl) benzene / Haiyan Ge, Kui Liu, Yuan Yang, Baolong Li, Yong Zhang //

- Inorg.Chem. Comm. – 2008. – Vol. 11, – P. 260–264;
- b) Li, B. Synthesis, structure and fluorescence of a new 1,2,4-triazole-bridging manganese(II) 2D layered framework / Bing Li, Yong-Hong Chen, Xiu-Cheng Zhang // Inorg. Chem. Comm. – 2008. – Vol. 11, – P. 965–968.
44. Gusev A. 0D and 1D-dimensional Cu(I)-based halides pyridyltriazoles basis: Synthesis, Structures, and photophysical properties/ A. Gusev, E. Braga, E. Zamnius, K. Zakharov, M. Kiskin, W. Linert// Inorganica Chimica Acta – 2024. – Vol. 568. P. 8.
45. Брага Е.В. Биядерные и полимерные комплексы меди(I): синтез, структура и фотолюминесцентные свойства / Е.В. Брага, А.Н. Гусев, К.М. Мамонтов, К.С. Захаров // XX Международная конференция «Спектрометрия координационных соединений»: тезисы докладов. – Краснодар, 2024. – С. 181.
46. Гусев А.Н. Фото- и электролюминесценция комплексов марганца(II) 5-фенил-3-пиридин-2-ил-1,2,4-триазолом / А.Н. Гусев, Е.В. Брага, Е.А. Замниус, А.Е. Лисичников // XX Международная конференция «Спектрометрия координационных соединений»: тезисы докладов. – Краснодар, 2024. – С. 181.