

2.3 Смешаннолигандные пиразолатные комплексы серебра(I) и меди(I) с 1,1'-бис(дифенилфосфин)ферроценом.

Интерес к биметаллическим комплексам, в которых оба иона металла могут подвергаться окислению/восстановлению, вызван возможностью их использования в различных электрохимических процессах. 1,1'-бис(дифенилфосфин)ферроцен (dppf, **20**) является достаточно лабильным лигандом и способен с металлами 11 группы формировать комплексы, как с мостиковой, так и хелатирующей координацией. В зависимости от соотношения реагентов при взаимодействии ЦПК с **20** получены комплексы различных составов. Реакция $[\text{MPz}^1]_3$ с эквимольным количеством **20** приводит к образованию биядерных комплексов $[\text{MPz}^1]_2(\text{dppf})$ (**20a-б**). Аналогичный комплекс с 3,5-диметилпиразолатным лигандом $[\text{MPz}^3]_2(\text{dppf})$ (**20г**) получен при взаимодействии $[\text{CuCl}(\text{dppf})]_2$ с натриевой солью пиразола. При значительном избытке dppf (>4 экв.) наблюдается раскрытие металл-пиразолатного цикла с образованием линейного комплекса $[\text{MPz}^1]_2(\text{dppf})_3$ (**20a'**) в котором dppf лиганд выполняет роль мостика и хелата.

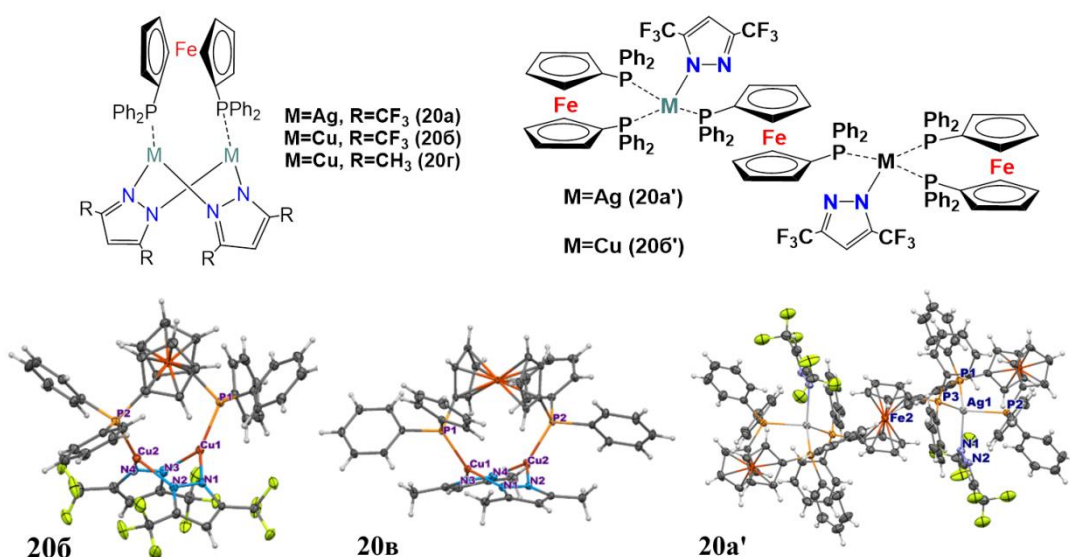


Рисунок 66. Структурные формулы комплексов **20a-в** и **20a'-б'**, структуры **20б-в**, **20б'** по данным PCA.

TD-DFT анализ комплекса **206** показал, что шесть низших возбужденных состояний S_1 - S_6 в **206** относятся к d-d* переходам ферроценильного фрагмента, что обуславливает тушение люминесценции. Только в S_7 наблюдается участие металл-пиразолатного фрагмента. В данном случае возбужденный электрон фактически локализуется в центре $N_4Cu_2P_2$ фрагмента (Рисунок 67), что свидетельствует о возможности эмиссии металл-центрированной природы. Более того, центральная часть молекулы экранирована от внешнего воздействия за счет стерических эффектов лигандов, что позволяет дополнительно стабилизировать возбужденное состояние.

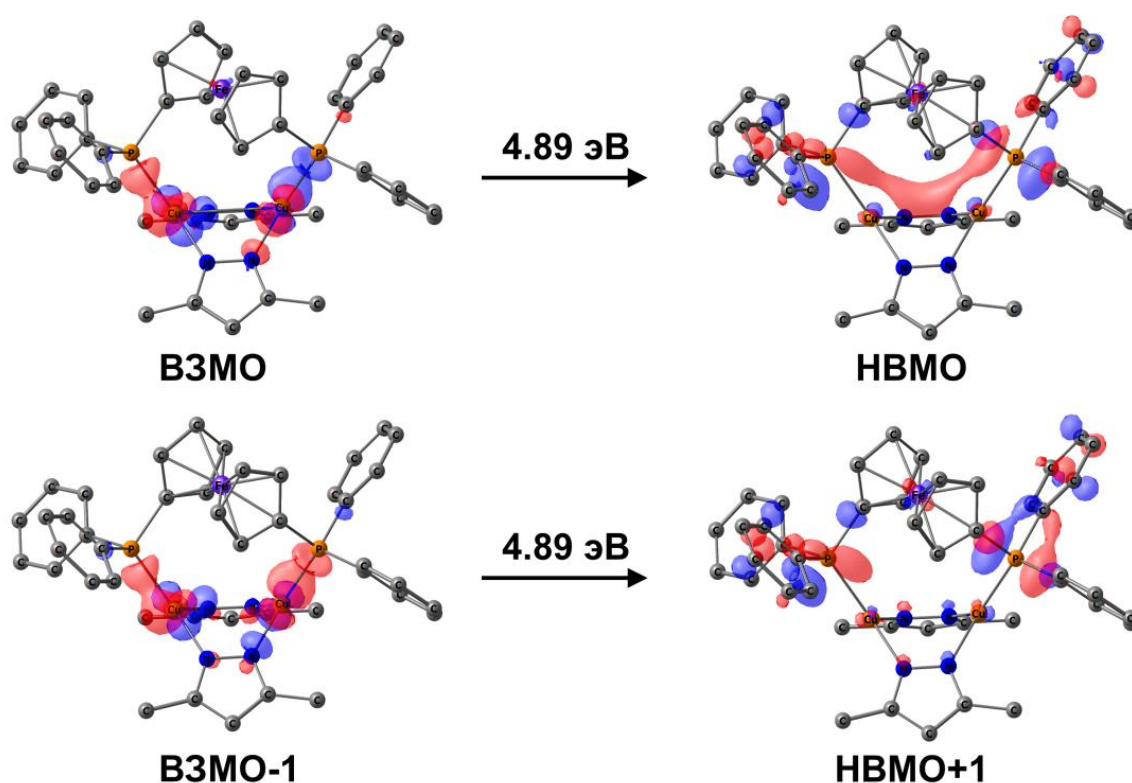


Рисунок 67. *V3MO* и *HBMO* в рамках метода NTO для $S_0 \rightarrow S_7$ перехода в комплексе **206**.

В результате проведенной синтетической работы были подобраны условия для получения пиразолатных комплексов металлов 11 группы, в которых бисфосфин выполняет роль как мостика (**20a**, **6**, **г**), так и хелата (**20a'**, **6'**). Используя геометрию комплекса **20в** было проведено DFT моделирование, которое показало возможность

образования схожего комплекса с бис-[(2-дифенилфосфино)фенил]эфирным (DPEphos) лигандом, что открывает возможности получения светоиспускающих комплексов.

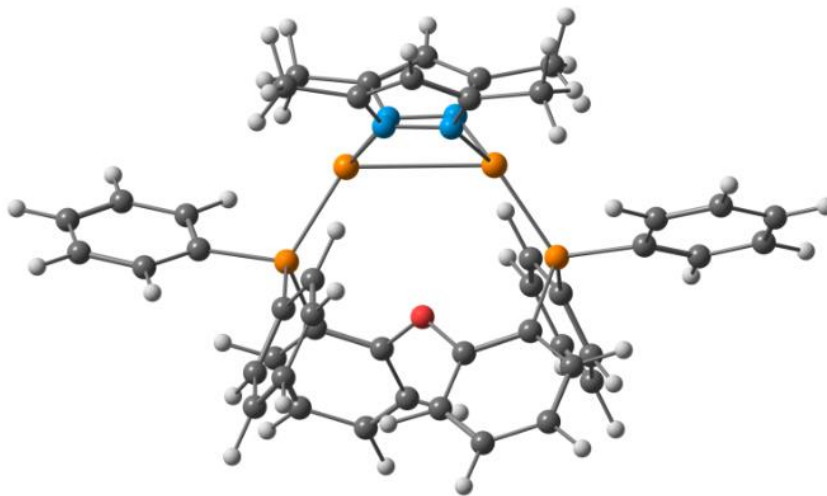


Рисунок 68. Оптимизированная геометрия димерного пиразолата меди (I) с бис[(2-дифенилфосфино)фенил]эфиром.

Таким образом, показано, что правильный выбор лабильных бисфосфиновых лигандов, способствующих образованию биядерных комплексов металлов 11 группы и стабилизирующих возбужденное состояние, открывает перспективы для синтеза новых светоиспускающих пиразолатных комплексов.

2.4 Смешаннолигандные пиразолатные комплексы Ag(I) и Cu(I) с монодентатными фосфинами.

Биядерные пиразолаты меди известны достаточно давно,[42] но большинство из них представляют собой комплексы меди(II). В качестве примеров таких соединений можно назвать комплексы с карбоксил- или ацетил-замещенными пиразолами[160-164], полиаминами или тиоэфирами с мостиковыми пиразолами [51, 52, 165-167] (Схема 12А), азамacroциклами (полиазациклофаны, порфирины), содержащими пиразольный фрагмент [54, 168-170] (Схема 12Б). Помимо разнообразия структурных мотивов, такие соединения привлекают внимание исследователей благодаря возможному практическому применению в молекулярном распознавании,[49, 169, 171] окислительно-восстановительных процессах или изучении магнитных свойств [53, 54, 163]. Несмотря на широкое структурное разнообразие комплексов меди(II), имеется всего несколько примеров биядерных пиразолатов меди(I) и серебра(I) (комплексы типа В на Схема 12). Металл дополнительно стабилизирован координацией изонитрила [172, 173], PR_3 [47, 174-176] или коллидина [146]. Биядерные пиразолатные комплексы могут быть синтезированы из полимерных пиразолатных комплексов $[MPz]_n$, [172, 174], циклических комплексов ЦПК [175] или солей металлов [47]. Кроме того, биядерные пиразоланые комплексы меди с третичными фосфинами были получены только с пиразолами, содержащими сильные электроноакцепторные группы NO_2 .

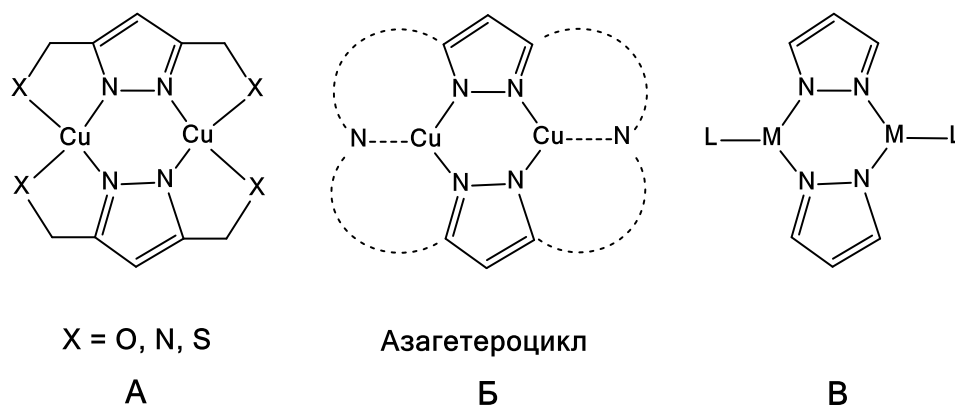


Схема 13. Основные типы биядерных пиразолатных комплексов меди(II) (А-В), меди(I) и серебра (I) (В).

При взаимодействии пиразолатных комплексов $[MPz^1]$ ($M = Cu, Ag$) с монодентатными фосфинами PR_3 ($R = Ph$ (**21**), $R = Cy$ (циклогексил, **22**)) происходит перестройка центрального металл-пиразолатного ядра. Наиболее устойчивым структурным мотивом является биядерный комплекс $[MPz^1(PR_3)]_2$, полученный при взаимодействии ЦПК меди(I) и серебра(I) с тремя эквивалентами PR_3 (один атом фосфора на один металл, Рисунок 65, Рисунок 66):

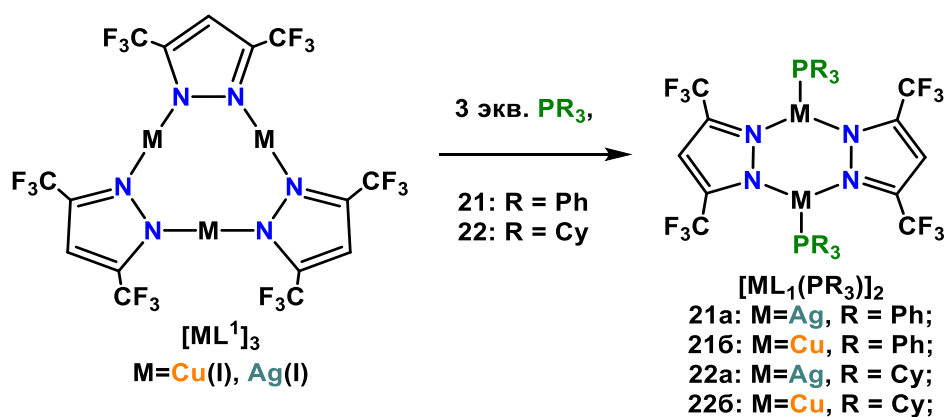


Рисунок 69. Схема синтеза биядерных комплексов $[MPz^1(PR_3)]_2$.

Варьирование соотношения реагентов позволяет выделять комплексы других составов. В недостатке PPh_3 (одна молекула фосфина на три атома металла) $[CuPz^1]_3$ перестраивается в моноядерный комплекс $[CuPz^1](PPh_3)$ (**216'**, Рисунок 66). Недостаток

трициклогексилфосфина приводит к перестроению $[\text{AgPz}^1]_3$ в четырехъядерный пиразолатный комплекс **22a'** (Рисунок 66).

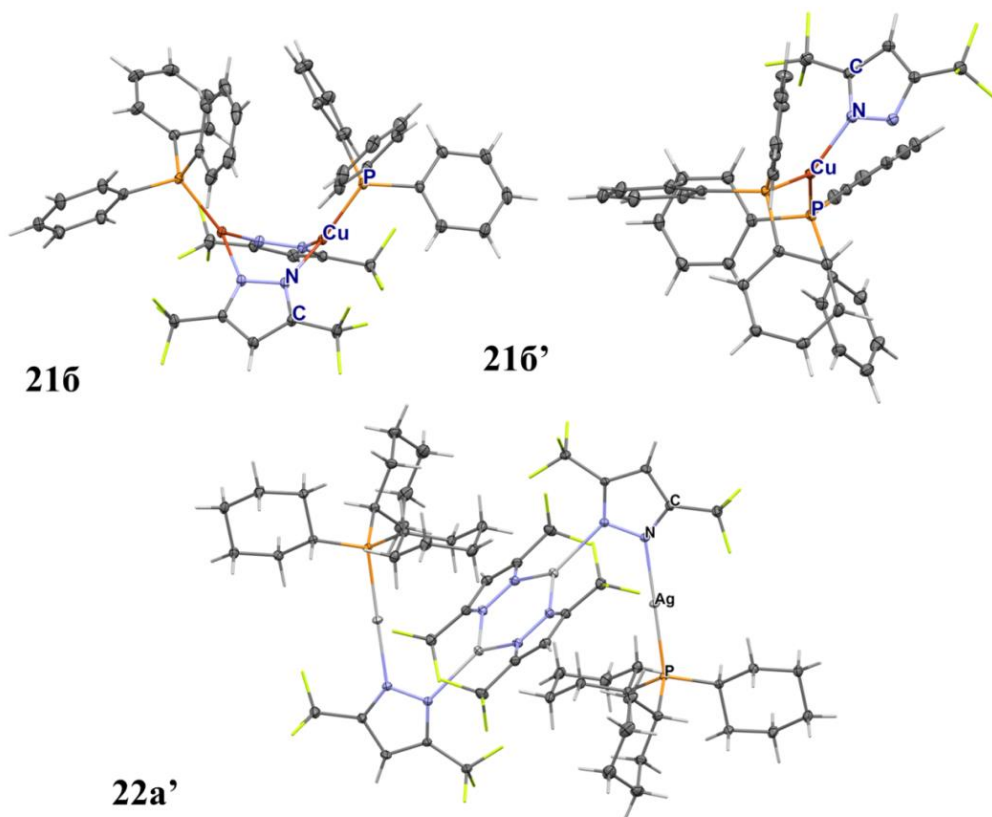


Рисунок 70. Кристаллические структуры комплексов **216**, **216'**, **22a'**.

На примере биядерных комплексов **21a-6** и **226** была установлена роль металла и заместителей в фосфине на люминесценцию комплексов в твёрдом состоянии. В спектре эмиссии **21a** при комнатной температуре наблюдается неинтенсивная бесструктурная полоса при 393 нм, $\tau = 6$ мкс и плечо около 420 нм (Рисунок 71). При 77 К в спектре появляются четыре полосы (365, 415, 446 и 490 нм, $\tau = 16$ мкс). Три высокоэнергетических полосы относятся к разрешенной колебательной структуре полосы, наблюдаемой при 298 К, а новая интенсивная полоса в низкоэнергетической области (490 нм, $\tau = 34$ мкс) имеет другую природу. Интенсивность полос незначительно зависит от возбуждающей энергии. Полученные данные указывают на наличие двух независимых люминофорных центров различной природы: низкоэнергетическая полоса относится к лиганд-центрированному возбужденному состоянию, локализованному на арильных заместителях (ЛЦ^{Ph}), а

высокоэнергетическая полоса - к переносу заряда металл-лиганд (МЛПЗ). В спектре эмиссии комплекса меди(I) **21b** при 298 К наблюдается бесструктурная полоса (401 нм, $\tau = 0.6$ мкс), которая уширяется и подвергается bathochromic shift на 29 нм (430 нм, $\tau = 32$ мкс) при охлаждении до 77 К. Полоса, наблюдаемая при 298 К, может быть отнесена к испусканию за счет переноса заряда металл-лиганд, а хвост около 500 нм к эмиссии $^3\text{LC}^{\text{Ph}}$ переходов, аналогично **21a**. В случае комплекса **22b** максимум эмиссии при 298 К наблюдается при 446 нм ($\tau = 20$ мкс), который при 77 К смещается до 470 нм ($\tau = 26$ мкс). В этом случае вклад переноса заряда является доминирующим из-за отсутствия возможных лиганцентрированных переходов фенильных заместителей. Изученные комплексы обладают невысоким квантовым выходом. В случае комплексов с арильными заместителями квантовый выход не удастся определить, он практически равен 0 на уровне ошибки измерения. Отсутствие арильных заместителей приводит к существенному повышению квантового выхода, для комплекса $[\text{CuPz}]_3(\text{PCy}_3)_2$ он равен 7%.

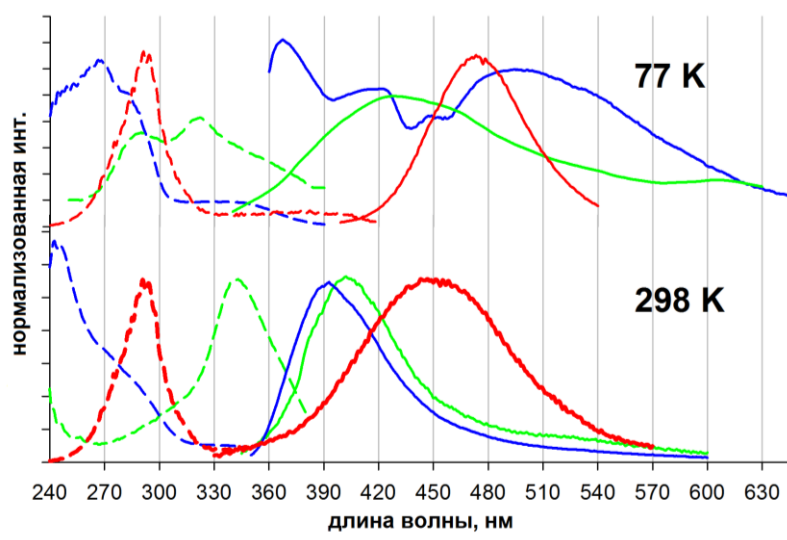


Рисунок 71. Спектры возбуждения (прерывистая линия) и испускания (сплошная линия) комплексов **21a** (синий), **21b** и **22b** (красный) при 298 и 77 К.

Данные теоретического исследования хорошо описывают наблюдаемую экспериментальную картину. По данным TD-DFT основной канал возбуждения $S_0 \rightarrow S_1$ для

комплексов с PPh_3 (**21a-6**) представляет собой перенос заряда с атома металла с дополнительным участием атомов азота и фосфора на фенильные заместители ($^1(\text{M}+\text{L}^{\text{P+N}})\text{L}^{\text{Ph}}\text{ПЗ}$). Аналогично комплексам ЦПК с бисфосфинами нижние триплетные состояния $\text{T}_1\text{-T}_6$ относятся к $\pi\rightarrow\pi^*$ лиганд-центрированным переходам (ЛЦ) на фенильных заместителях ($^3\text{ЛЦ}^{\text{Ph}}$, Рисунок 72А, Б). Это означает, что в результате локализации возбужденного электрона на фенильном заместителе происходит дестабилизация геометрии возбужденного состояния, что приводит к безызлучательной релаксации и практически полному тушению люминесценции. В данном случае только T_7 демонстрирует перенос заряда с металла на пиразолатный лиганд ($^3\text{ML}^{\text{Pz}}\text{ПЗ}$). Отсутствие ароматических заместителей в комплексе **226** приводит к тому, что триплетное состояние с наименьшей энергией T_1 демонстрирует перенос заряда с металла на пиразолатный лиганд ($^3\text{ML}^{\text{Pz}}\text{ПЗ}$), что аналогично T_7 в комплексе **216** (Рисунок 68 В, Г). Таким образом, спектры эмиссии при комнатной температуре в основном обусловлены триплетной эмиссией $^3\text{ML}^{\text{Pz}}\text{ПЗ}$ переходов для всех комплексов.

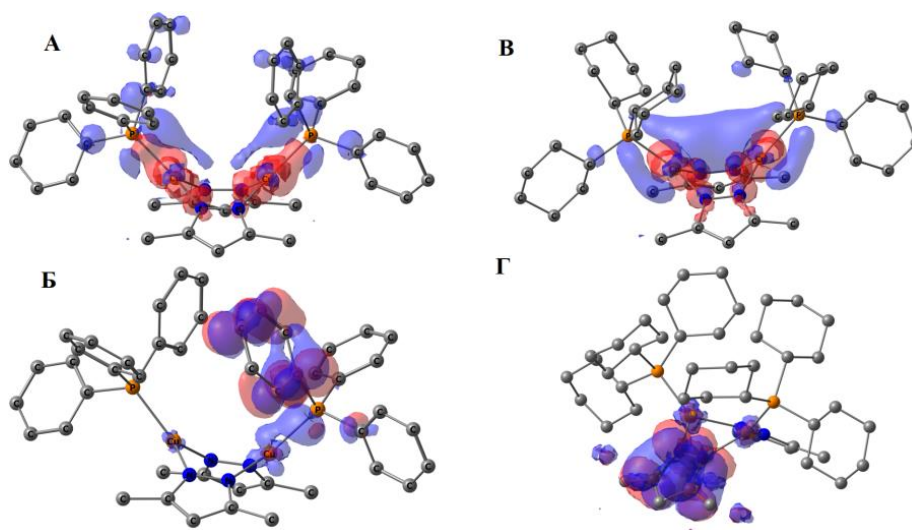


Рисунок 72. Карты переноса электронной плотности для комплекса **216**: $\text{S}_0\rightarrow\text{S}_1$ (А), $\text{T}_1\rightarrow\text{S}_0$ (Б) и для комплекса **226**: $\text{S}_0\rightarrow\text{S}_1$ (В), $\text{T}_1\rightarrow\text{S}_0$ (Г) как изоповерхность при 0.002 а.е. Электронная плотность увеличивается в синих областях и уменьшается в красных областях.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что на эмиссию биядерных пиразолатных комплексов с бисфосфинами ($[MPz]_2(PR_3)_2$) в первую очередь оказывают влияние не донорно-акцепторные свойства заместителей при атоме фосфора, а их природа. Введение арильного заместителя открывает возможности для лиганд-центрированной фосфоресценции состояний $^3\Pi^{Ar}$, что приводит к практически полному тушению фотолюминесценции. Замена фенильных заместителей на алифатические позволяет существенно повысить эффективность испускания света. Металл практически не оказывает влияние на природу электронных переходов биядерных комплексов с монофосфиновыми лигандами.

2.5 Смешаннолигандные пиразолатные комплексы Ag(I) и Cu(I) с производными 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина.

Комплексы металлов 11-й группы с хелатирующими лигандами на основе 2,2'-бипиридина и 1,10'-фенантролина ($N^{\wedge}N$) широко известны благодаря люминесцентным свойствам и возможности применения в фотокатализе. [177-179] В конце 1970-х годов МакМиллин (McMillin) описал комплекс бис(2,9-диметил-1,10-фенантролин)тетрафторборат меди(I), полученный в качестве альтернативы комплексам рутения(II) с полипиридиновыми лигандами. Был сделан вывод, что полученный комплекс *«имеет довольно низколежащее возбужденное состояние переноса заряда от металла к лиганду, поэтому можно ожидать, что он будет участвовать в каких-то интересных фотоиндуцируемых реакциях»*. [180] С этого времени химия комплексов металлов 11 группы с производными 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина получила широкое развитие. К настоящему времени получено значительное количество комплексов серебра(I) с $N^{\wedge}N$ лигандами, однако в основном они катионные, [181-185] а нейтральные комплексы ограничиваются несколькими примерами [186-188]. Исследование фотофизических свойств комплексов серебра(I) с производными фенантролина широко проводилось в последнее десятилетие. [185, 188-190] Например, было показано, что нейтральные комплексы серебра с производными 1,10-фенантролина и *нидо*-карборан бис(дифенил)фосфином проявляют высокоэффективную термически активированную замедленную флуоресценцию (ТАЗФ) с квантовым выходом близким к 100%. [191] Было показано, что заместители в фенантролиновом лиганде оказывают существенное влияние на стабилизацию возбужденных состояний, а наличие ионов серебра(I) позволяет достичь длительного времени жизни фосфоресценции. [140] Таким образом, очевидно что данный класс лигандов является перспективным для исследования их комплексообразования с циклическими пиразолатными комплексами (ЦПК) (Схема 13):

N[^]N лиганды

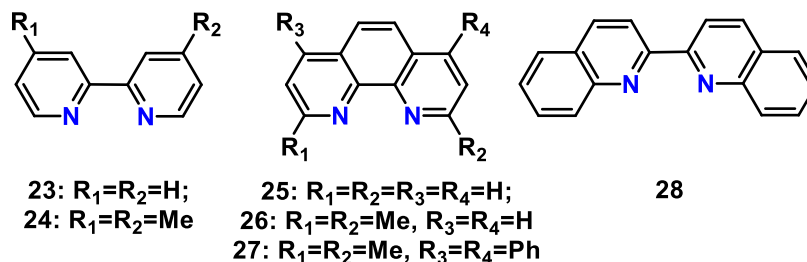


Схема 14. Структурные формулы N[^]N лигандов, использованных в работе.

Серебро и медьсодержащие ЦПК абсолютно по-разному вступают во взаимодействие с производными 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина **23-28**.

При комплексообразовании [AgPz¹]₃ с N[^]N лигандами продукт реакции зависит от соотношения реагентов и стерической нагруженности лиганда. Основным структурным мотивом, полученным в присутствии 1.5 эквивалентов лиганда, является четырехъядерный комплекс общей формулой {[AgPz¹]₄(N[^]N)₂} (**23a-26a, 28a**; Схема 14Б). В недостатке **23** и **25** были выделены четырехъядерные комплексы, содержащие одну молекулу лиганда {[AgPz¹]₄(N[^]N)} (**23a'** и **25a'**; Схема 14А). В случае стерически затрудненного 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролина **27** получен анионный гексаъядерный комплекс {[Ag₅Pz¹]₆}[Ag(N[^]N)₂]⁺ (**27a**, Схема 14В).

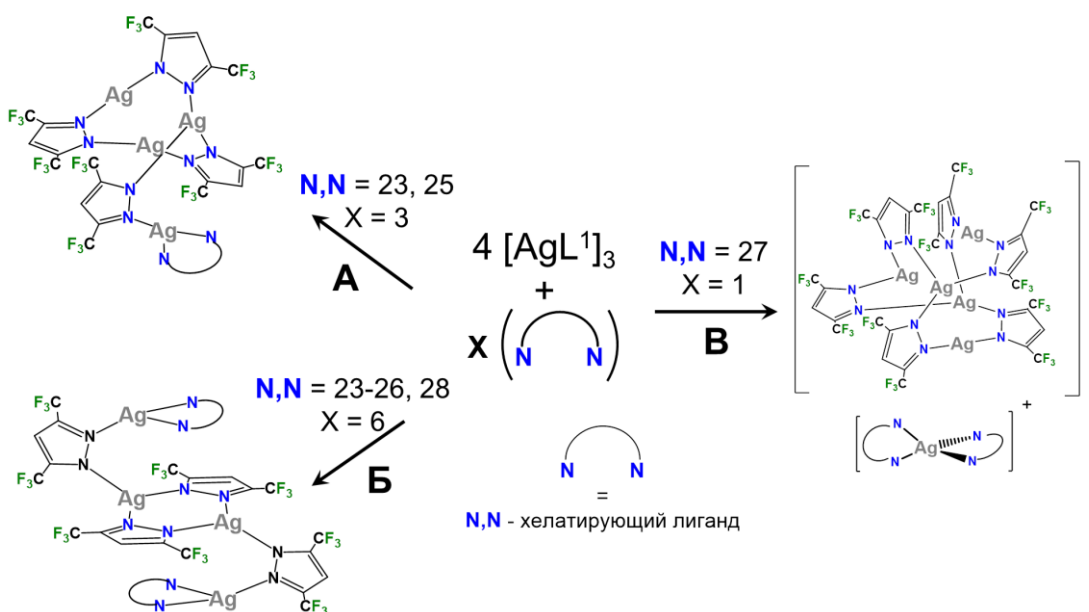


Схема 15. Синтез смешаннолигандных комплексов [AgPz¹]₃ с **23-28**.

Все полученные соединения охарактеризованы набором физико-химических методов анализа (ИК, ЯМР, элементный анализ). Структуры комплексов в твёрдом состоянии установлены с помощью РСА (Рисунок 73).

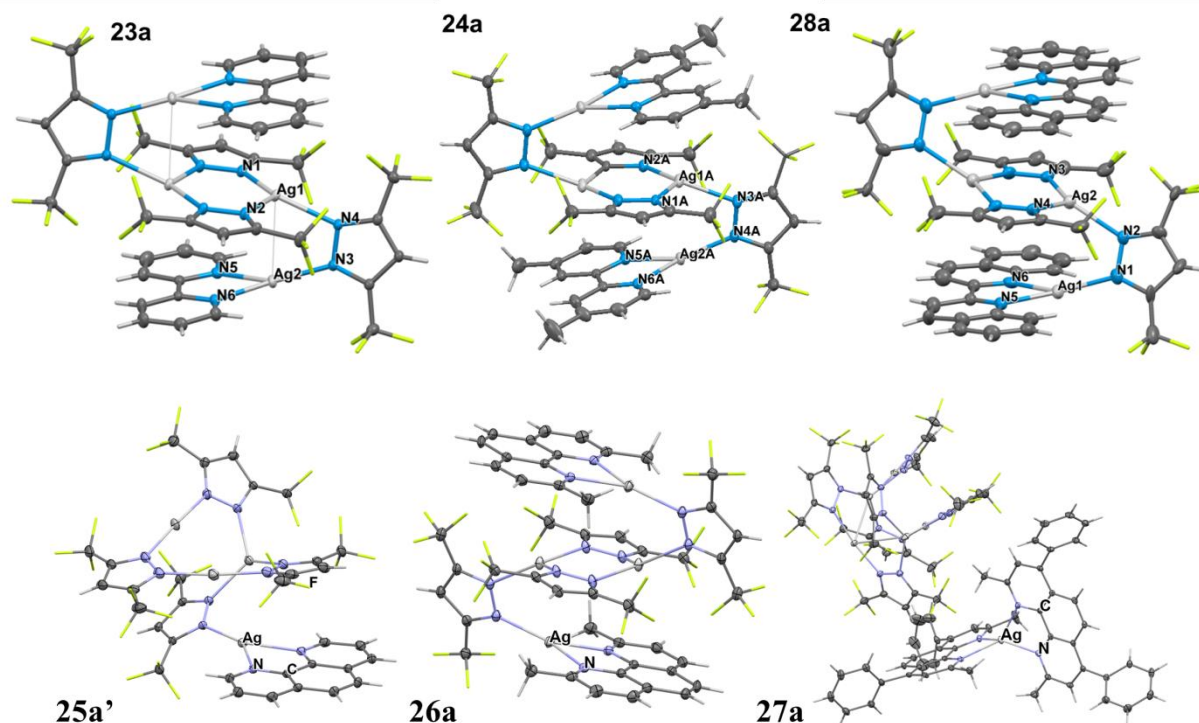


Рисунок 73. Кристаллические структуры комплексов **23a**, **24a**, **25a'**, **26a-28a**.

Для четырехъядерных комплексов, содержащих две молекулы лиганда, установлена зависимость строения центрального металл-пиразолатного ядра от стерической нагруженности N[^]N лиганда. Наличие заместителей в *o*-положении к атомам азота в лиганде приводит к стерическим отталкиваниям, поэтому в комплексах **26a**, **28a** внутримолекулярные расстояния наблюдаются удлинённые Ag-Ag (≥ 3.17 Å) внутримолекулярные расстояния. Напротив, отсутствие стерической нагруженности N[^]N лиганда в **23a** и **24a** приводит к внутримолекулярным аргентофильным взаимодействиям (≤ 3 Å) (Схема 15).

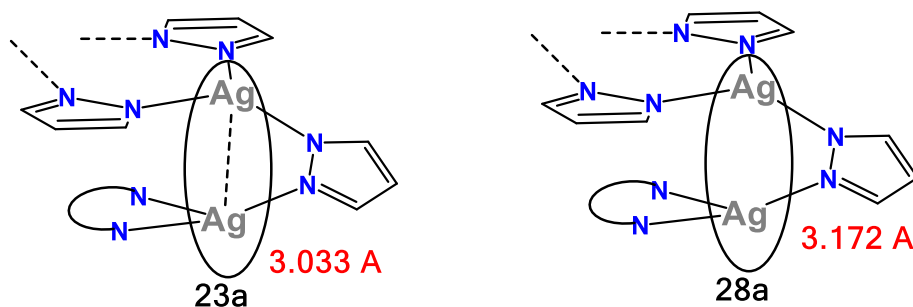


Схема 16. Изображение металл-пиразолатного фрагмента, демонстрирующего Ag-Ag взаимодействия в **23a** и **28a**.

Анализ QTAIM **23a** и **28a** показал наличие связевых критических точек на внутримолекулярных Ag...Ag контактах в обоих комплексах. Значение полной энергии электронной плотности в связевой критической точке ($H(r) = G(r) + V(r)$) может быть использовано для определения типа взаимодействия. В комплексе **23a** (расстояние Ag...Ag = 2.989 и 3.033 Å) значение $H(r)$ равно $-0,003$, что демонстрирует возможность обменных взаимодействий ($H(r) < 0$, англ. *shared interactions*). Для комплекса **28a** значение $H(r)$ в связевой критической точке (Ag...Ag = 3.172 Å) равно 0.000, что типично для металлофильных взаимодействий типа закрытых оболочек (англ. *closed shell interactions*) т. е. электронная плотность сконцентрирована в бассейнах атомов и сильно разрежена в межатомном пространстве. Наличие обменных взаимодействий можно также предположить для комплекса **24a**, поскольку его внутримолекулярное Ag...Ag расстояние (3.043 Å), а взаимодействия с закрытой оболочкой предполагается для **26a** (Ag...Ag = 3.239 Å). Таким образом, электронный перенос между центральным металл-пиразолатным ядром и атомом серебра, хелатированным N[^]N лигандом, будет происходить в комплексах **24a** и **25a**. Напротив, в комплексах **26a** и **28a** такой перенос не возможен, а Ag...Ag контакты участвуют в стабилизации молекулы посредством Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий.

Показано, что фотофизическое поведение комплексов **23a**, **24a**, **26a** и **28a** зависит от типа внутримолекулярных Ag-Ag взаимодействий. В спектре эмиссии **26a** и **28a**

наблюдаются структурированные полосы с высокими значениями времен жизни фосфоресценции (1900 и 350 мкс, соответственно). При 77 К форма и положение полос практически не меняется, но наблюдается значительное увеличение времени жизни фосфоресценции. Подобное спектральное поведение типично для комплексов серебра(I) с хелатирующими N[^]N лигандами, оно обусловлено лиганд-центрированными $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами (Рисунок 74). Напротив, в спектрах испускания комплексов **23a** и **24a** наблюдаются бесструктурные полосы с максимумом около 570 нм. Полуширина полос составляет 160 и 180 нм, что примерно в 1.5 раза больше, чем аналогичное значение для полос комплексов **26a** и **28a**. Эффект уширения можно объяснить наличием испускания из нескольких возбужденных состояний, характеризующимися значительным перекрыванием полос. Кривая затухания времен жизни фосфоресценции **23a** при комнатной температуре (120 и 683 мкс), а также **23a** (128 и 3350 мкс) и **24a** (311 и 2690 мкс) при 77 К может быть описано только биэкспоненциальной функцией. Наличие двух независимых испусканий различной природы можно отнести к лиганд-центрированной фосфоресценции N[^]N лиганда с вкладом переноса заряда с участием атомов серебра (Ag- Ag-лиганд). Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с TD-DFT расчетами, которые демонстрируют вклад серебра в высшую занятую орбиталь комплексов **23a** и **24a**.

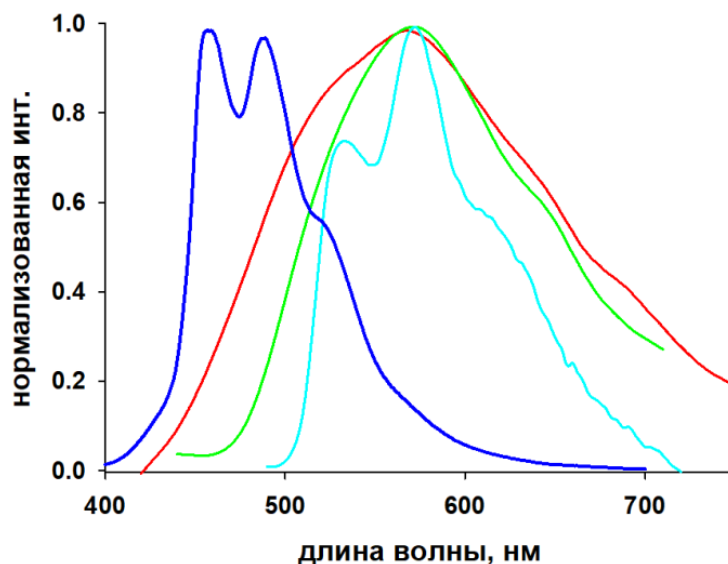


Рисунок 74. Нормализованные спектры эмиссии (сплошная линия) и возбуждения **23a** (зеленый), **24a** (красный), **26a** (синий) и **28a** (бирюзовый) в твердом состоянии при 298 К.

Укороченные Ag-Ag контакты позволяют перенос заряда металл-металл, что обуславливает участие всех 4х атомов серебра в электронных переходах $S_0 \rightarrow S_1$ (вклад в ВЗМО до 10%, Рисунок 75). Напротив, увеличение расстояния Ag-Ag приводит практически к полному снижению вклада металла, а эмиссия возникает только за счет $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов в N^N лиганде (Рисунок 75), что типично для комплексов Ag(I) с производными 2,2'-бипиридина и 1,10'-фенантролина

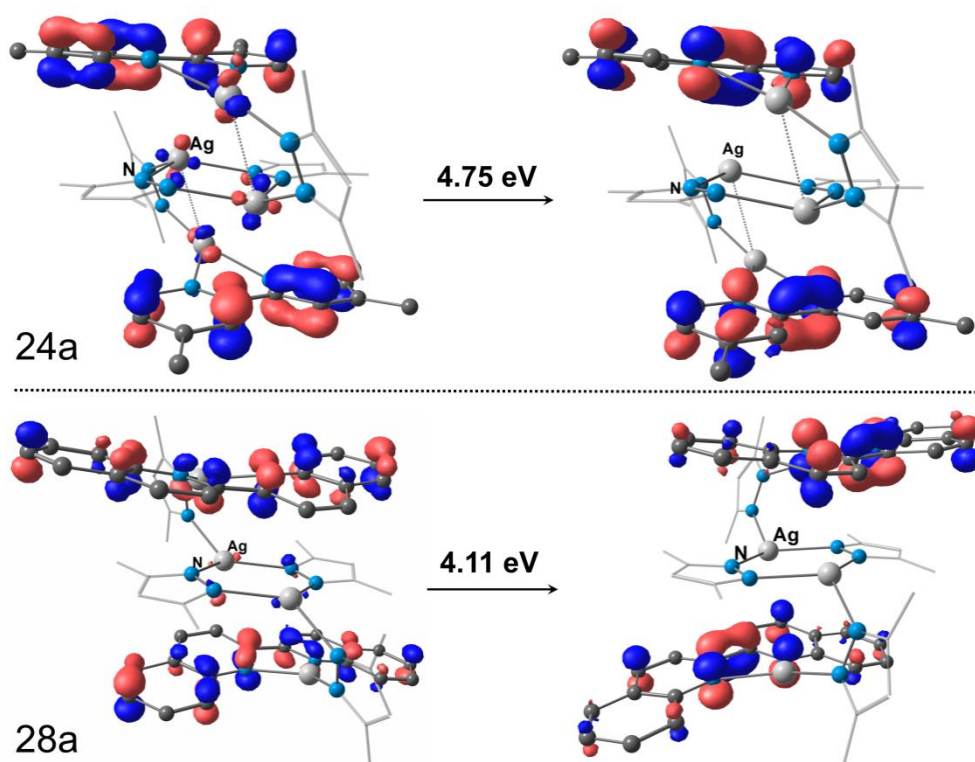


Рисунок 75. ВЗМО и НВМО в рамках метода NTO для $S_0 \rightarrow S_1$ комплексов **24a** и **28a**.

Таким образом, на примере комплексообразования $[\text{AgPz}^1]_3$ с производными 2,2'-бипиридина и 1,10'-фенантролина показана зависимость строения продукта от соотношения исходных реагентов и стерической нагруженности лиганда. Наличие заместителей в *o*-положении к атомам азота в $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ лиганде приводит к стерическим отталкиваниям, поэтому в комплексах на их основе наблюдаются удлинённые внутримолекулярные расстояния $\text{Ag-Ag} \geq 3.2 \text{ \AA}$. Отсутствие стерической нагруженности $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ лиганда определяет наличие внутримолекулярных аргентофильных взаимодействий ($\leq 3 \text{ \AA}$). В результате становится возможным перенос заряда между атомами металлов, что определяется их участие в электронных переходах при возбуждении светом. В спектре Наблюдаемая эмиссия соответствует испусканию с двух состояний (ЛЦ и МЛПЗ), что согласуется с перекрытием полос. Отсутствие внутримолекулярных аргентофильных взаимодействий делает невозможным перенос электрона, поэтому в спектре наблюдается типичная для комплексов серебра(I) с производными 2,2'-бипиридина и 1,10'-фенантролина лиганд-центрированная эмиссия.

При переходе от ЦПК серебра(I) к ЦПК меди(I) наблюдается образование комплексов другого типа. При взаимодействии $[\text{CuPz}^1]_3$ с 2,2'-бипиридином наличие следов воды и воздуха приводит к немедленному окислению металлоцентров до меди(II). (**236**, $[\text{Cu}_3((\text{CF}_3)_2\text{Pz})_5(\text{bipy})_2(\text{OH})]$) (Рисунок 76). Циклические пиразолатные комплексы меди(II), в которых металлы кооперативно связаны с анионом (Cl^- , Br^- , OH^-) широко представлены в литературе. [192-197] Предотвратить окисление меди(I) удалось за счет стабилизации фосфорсодержащим лигандом. Сначала в растворе был получен комплекс **176** ($[\text{CuPz}^1]_3(\text{dppm})$) по реакции ЦПК с dppm лигандом, к которому затем добавили один эквивалент **23**. В ходе реакции происходит значительная перестройка центрального ядра с образованием **236'**, (Рисунок 76).

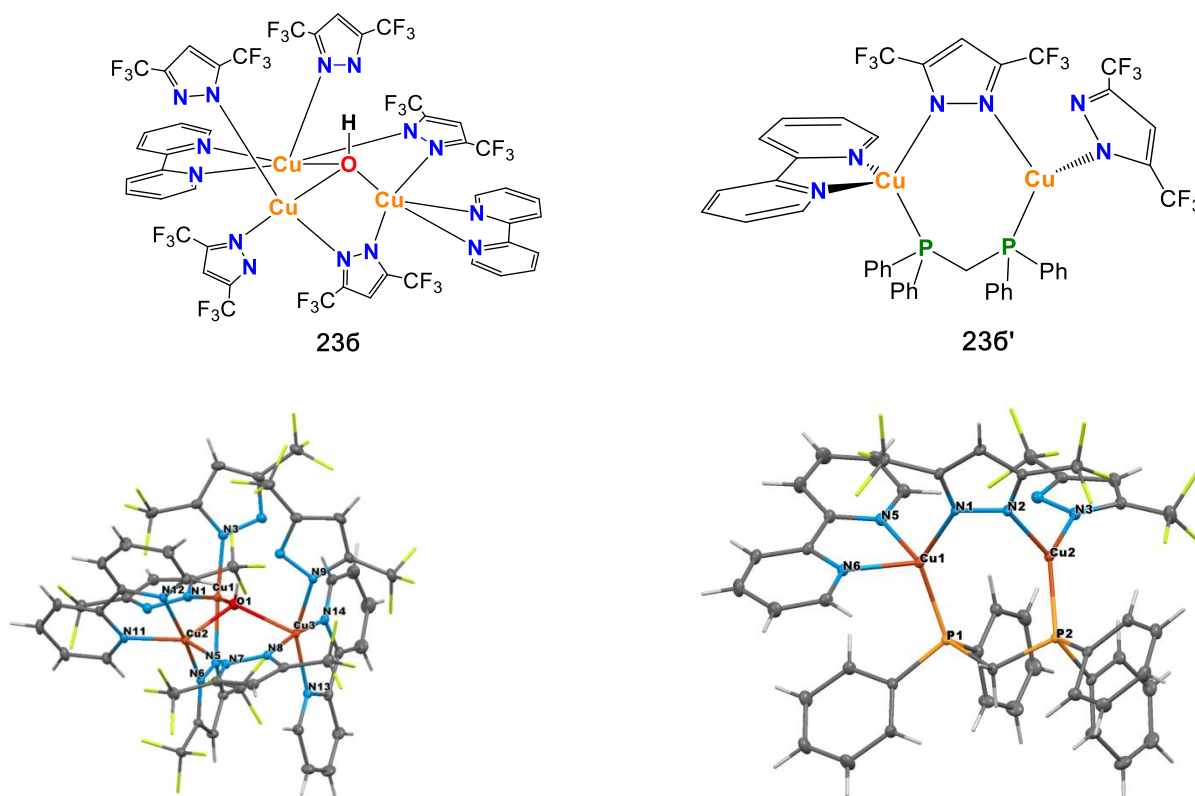


Рисунок 76. Структурные формулы комплексов **236** и **236'** и их кристаллические структуры.

Наличие меди(II) в комплексе **236** делает комплекс неэмиссионным. Напротив, в спектре комплекса **236'** в твердом состоянии при комнатной температуре наблюдается

бесструктурная широкая полоса переноса заряда металл-лиганд при 620 нм ($\lambda_{\text{возб}}=370$ нм).

При 77 К происходит незначительное смещение максимума эмиссии в низкоэнергетическую область к 635 нм. Такое поведение может свидетельствовать о проявлении ТАЗФ эффекта.

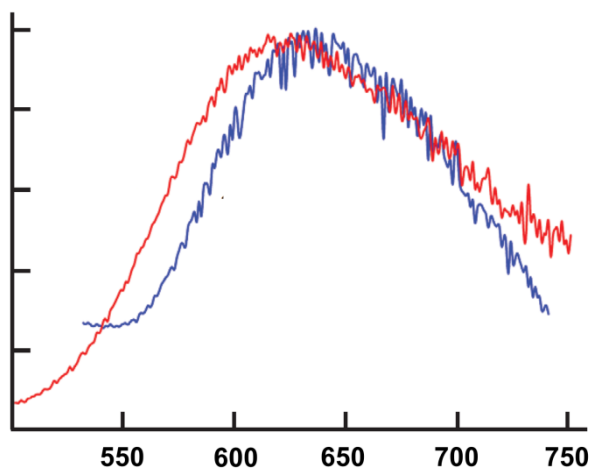


Рисунок 77. Нормализованные спектры эмиссии **236'** в твердом состоянии при 298 К (красный) и 77 К (синий)

TD-DFT расчеты подтверждают, что эмиссия **236'** обусловлена переносом заряда металл-лиганд. При этом три нижних синглетных возбуждения соответствуют МЛ^{bipy}ПЗ переходами с участием различных d-орбиталей одного атома меди, который хелатируется бипиридином (Рисунок 77). Только в состоянии S_4 обнаружен вклад второго атома меди в электронный переход.

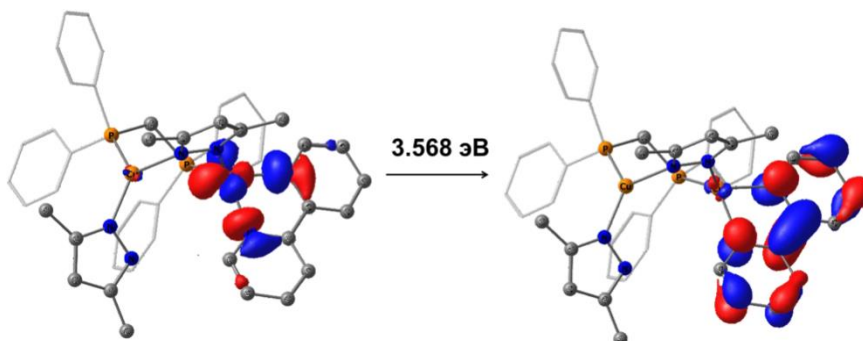


Рисунок 78. ВЗМО и НВМО в рамках метода NTO для $S_0 \rightarrow S_1$ комплекса **236'**.

2.6 Смешаннолигандные пиразолатные комплексы Ag(I) и Cu(I) с 1,1'-диметил-2,2'-бибензимидазолом.

Бибензимидазолы являются аналогами производных 2,2'-бипиридинов и 1*H*-пиразолил-пиридинов, но в отличие от них проявляет яркую флуоресценцию в растворе и твердом состоянии. В NH-форме 2,2'-бибензимидазол является хелатирующим лигандом. [198, 199] В N-замещенной форме из-за стерического отталкивания лиганд имеет неплоское строение и в основном выступает в роли мостика. [200]

Установлено, что циклические комплексы меди(I) и серебра(I) $[\text{MPz}^1]_3$ вступают в реакцию с 0,75 и 1,5 экв. 1,1'-диметил-2,2'-бибензимидазола (**29**) с образованием новых четырехъядерных комплексов $\{[\text{MPz}^1]_3(\text{29})_n\}$ ($n = 1, 2$), содержащих одну или две молекулы лиганда, соответственно (Схема 16, Рисунок 79).

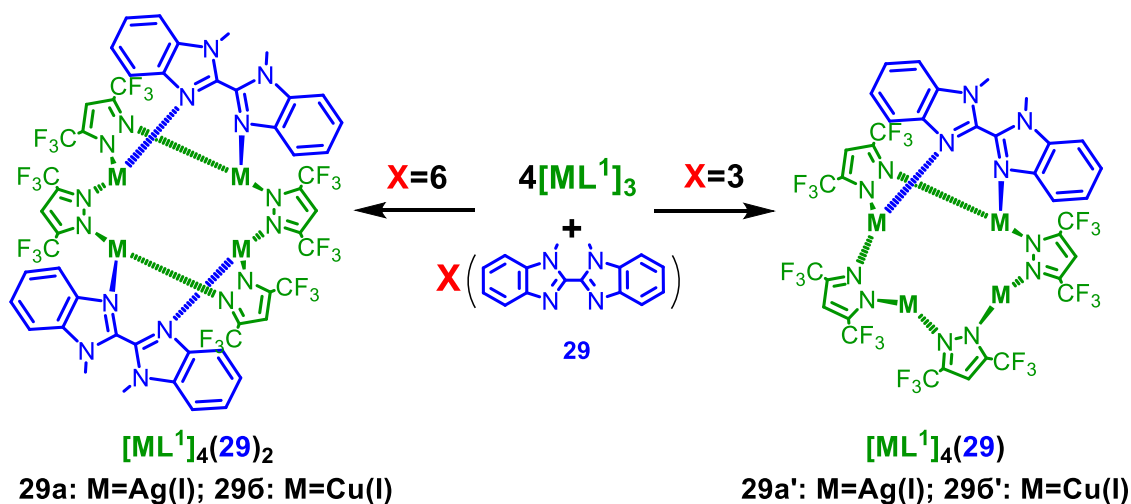


Схема 17. Схема синтеза и структурные формулы комплексов **29a-b** и **29a'-b'**.

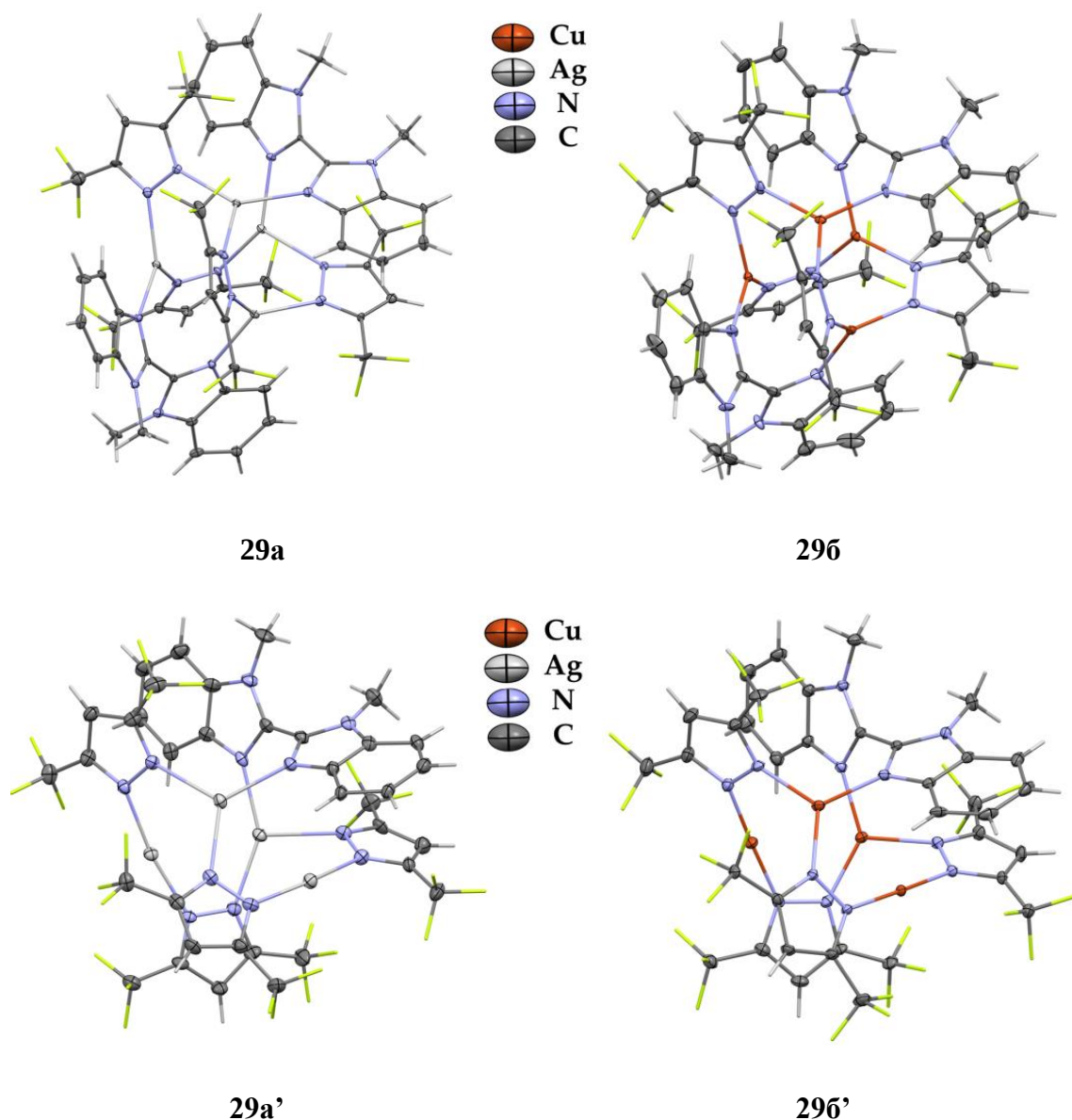


Рисунок 79. Кристаллические структуры комплексов **29a-б** и **29a'- б'**.

В УФ спектрах поглощения разбавленных растворов комплексов **29a-б** и **29a'- б'** в CH_2Cl_2 ($c=1 \cdot 10^{-5}$ М) наблюдаются слабоструктурированные полосы с максимумом около 330 нм. В спектрах испускания данных растворов установлены структурированные полосы ($\lambda_{\text{макс}} = 370$ нм) лиганд-центрированной эмиссии. Интенсивность эмиссии не зависит от наличия воздуха, что свидетельствует о флуоресценции. Форма спектров и положение максимумов комплексов и свободного лиганда аналогичны, что свидетельствует о возможной диссоциации комплексов при низкой концентрации. Ранее было показано, что строение состав циклических пиразолатных комплексов серебра(I) в

растворе зависит от концентрации. [201] Образование агрегированных комплексов (трехъядерная форма) предпочтительно при концентрации выше $7 \cdot 10^{-3}$ М. При низких концентрациях (до $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ М) в растворе наблюдаются диссоциированные мооядерные фрагменты. В спектрах поглощения и люминесценции растворов комплексов в высокой концентрации ($c = 1.2 \cdot 10^{-2}$ М) наблюдаются видимые изменения в профиле полос. В УФ спектрах комплексов присутствует интенсивная бесструктурная широкая полоса с максимумом около 290 нм и три неинтенсивных полосы при 314, 330, 345 нм, аналогичные наблюдаемым в спектре разбавленного раствора (Рисунок 80), при этом вклад интенсивностей полос различен. В случае комплекса **296'** интенсивности двух центральных полос сравнимы между собой, а в комплексах **29a** и **29a'** практически отсутствует высокоэнергетическая полоса 356 нм, которая наблюдается в свободном лиганде. Различия в спектральном поведении разбавленных и концентрированных растворов свидетельствуют, что при высоких концентрациях наблюдаются полосы поглощения и испускания агрегированных комплексов, а при пониженных — диссоциированных.

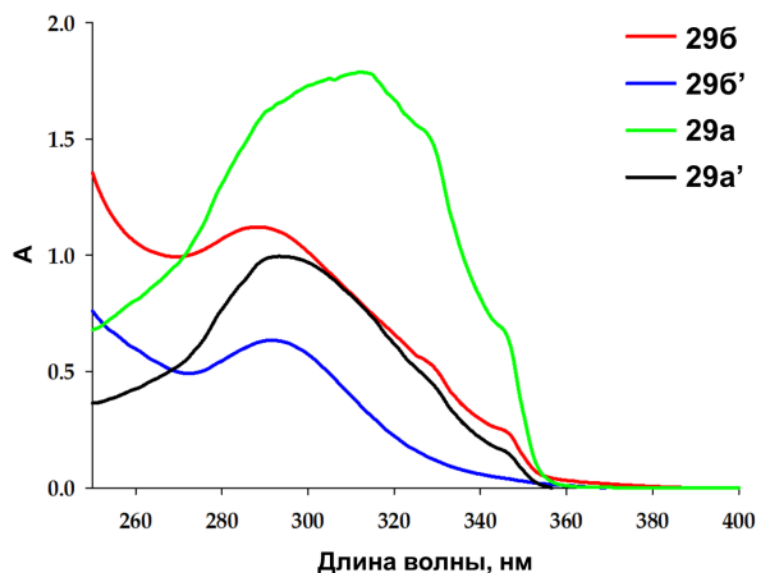


Рисунок 80. УФ-вид. спектры **29a-б** и **29a'- б'** в растворе CH_2Cl_2 , 298 K, $c = 1 \cdot 10^{-2}$ M.

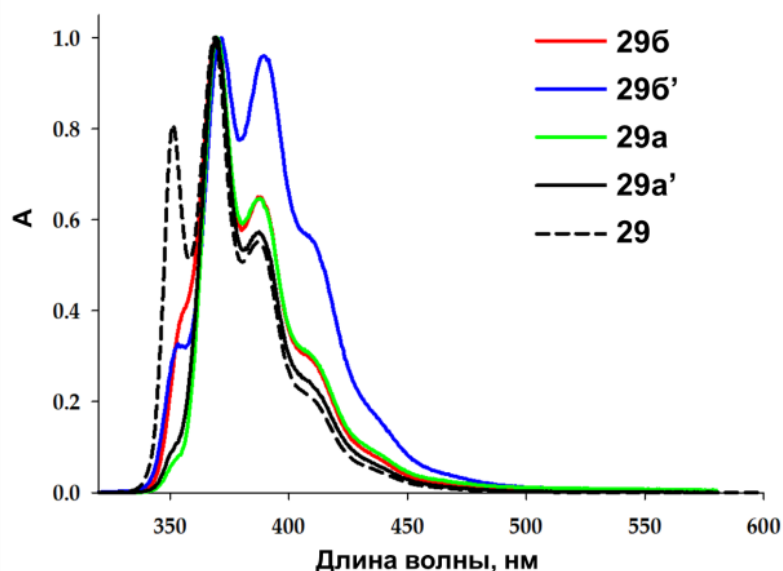


Рисунок 81. Спектры фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 325$ нм) комплексов **29a-б** и **29a'- б'** в растворе CH_2Cl_2 , 298 K, $c = 1 \cdot 10^{-2}$ M.

При 298K эмиссия комплексов **29a**, **29a'** и **296'** в твердом состоянии и концентрированных растворах имеет аналогичный профиль (Рисунок 82). Напротив, в спектре комплекса **296** в твердом состоянии наблюдаются две бесструктурные полосы при 380, 426 нм и неинтенсивный структурированный хвост при 525 нм. При 77 K в спектре эмиссии наблюдаются высокоэнергетические полосы флуоресценции (~340-360 нм) и

полосы флуоресценции в низкоэнергетической области (~490-520 нм). В случае комплекса **296** при 77 К полоса флуоресценции практически исчезает.

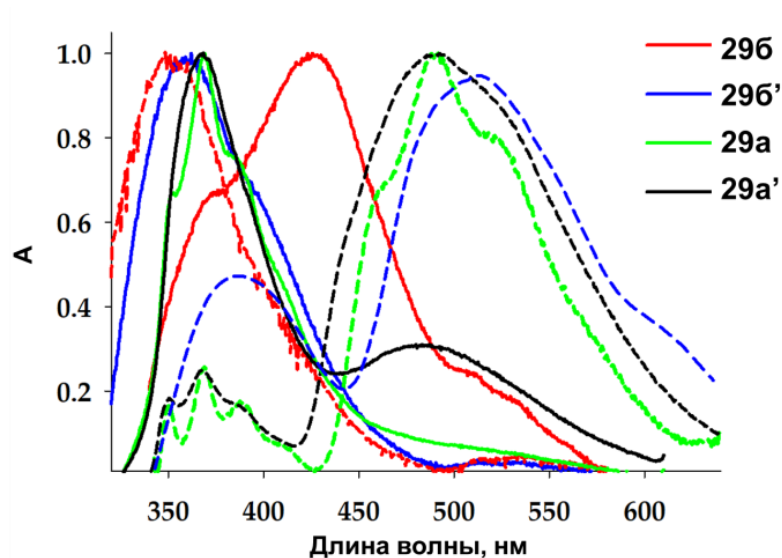


Рисунок 82. Нормализованные спектры эмиссии комплексов **29a-296** в твердом состоянии при 298 К (сплошная линия) и 77 К (пунктирная линия).

По данным TD-DFT эмиссия комплексов **30a**, **30a'** и **306** обусловлена $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами в лиганде (Рисунок 83).

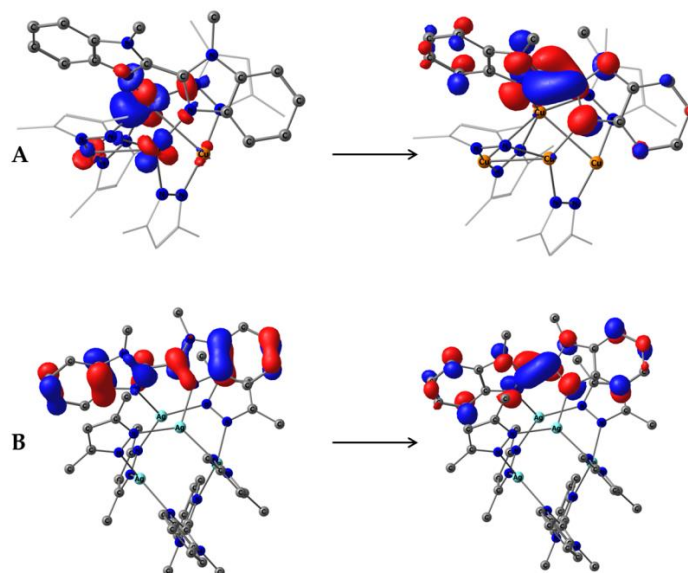


Рисунок 83. ВЗМО и НВМО в рамках метода NTO для $S_0 \rightarrow S_1$ комплексов **29a'** (A) и **29a** (B).

В твердом состоянии комплекс **306** имеет центр симметрии в геометрическом центре молекулы, что приводит к запрещенным по симметрии электронным переходам (Рисунок 84). При 298 К наблюдается эмиссия метал-центрированной природы, а при понижении температуры стабилизируется высокоэнергетическая флуоресценция лиганда.

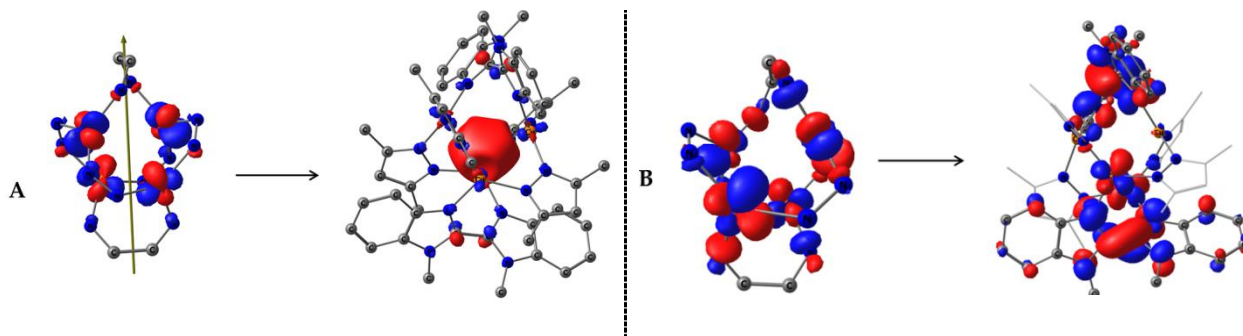


Рисунок 84. Карты переноса электронной плотности для комплекса 296: Разрешенная по симметрии ВЗМО-2 (только центральное ядро $M_4N_{12}C_4$) и НВМО+2 (А); Сумма запрещенных по симметрии ВЗМО и ВЗМО-1 (только центральное ядро $M_4N_{12}C_4$) и НВМО, НВМО+1 (справа) для $S_0 \rightarrow S_1$ перехода в комплексе **306**, ограниченного симметрией S_4 (В).

Таким образом, при взаимодействии ЦПК с хелатирующими или мостиковыми диазотными лигандами в зависимости от соотношений реагентов возможно получение комплексов различных составов и структур. Фотофизическое поведение зависит от геометрических параметров комплексов, но эмиссия в основном обусловлена $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами в ароматической системе лиганда.

Глава 3. Пиразолы с функциональными заместителями и пиразолатные комплексы на их основе.

Литературный обзор к главе 3

В данной главе представлены основные результаты по синтезу новых пиразолов, содержащих функциональные заместители, и пиразолатных комплексов на их основе.

Заместители в пиразолатном лиганде определяют строение получаемого металлокомплекса и его свойства. Известно, что при синтетической сборке комплексных соединений на основе двухкоординационных металлов и мостиковых лигандов возможно получение циклических агрегатов или полимеров с открытой цепью. Первые более стабильны за счет энтропийного фактора, а вторые образуются при кинетическом контроле.[58] При образовании комплексов металлов 11 группы с пиразолатным лигандом стерический эффект заместителей в 3- и 5- положениях играет важную роль в направлении реакции. Для объемных заместителей в 3- и 5- положениях пиразолатного лиганда вместо плоских трехъядерных комплексов предпочтительно образование циклов большего размера (Рисунок 85). Стерический эффект становится менее значимым при увеличении атомного радиуса металла.[67] Например, при взаимодействии солей меди(I) с 3-изопропил-5-третбутилпиразолом образуется четырехъядерный комплекс, тогда как для серебра(I) предпочтительно образование циклического трехъядерного комплекса.

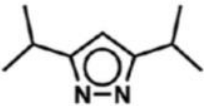
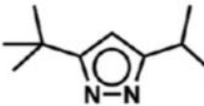
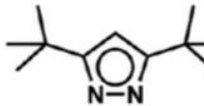
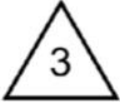
			
Cu			
Ag			
Au			

Рисунок 85. Влияние заместителей в 3- и 5- положениях пиразолатноголиганда на размер образующихся комплексов.

В литературе в основном были описаны биспиразолы в качестве лигандов для получения сложных полимерных структур и металлоорганических каркасов (2D и 3D). Например, были получены трехмерные пористые сетки на основе 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-бипиразола (H_2Me_4bPz) $[M_2Me_4bPz]_n$, в которых можно выделить фрагменты, типичные для ЦПК с двухкоординированными атомами серебра (Рисунок 86).[202-204]

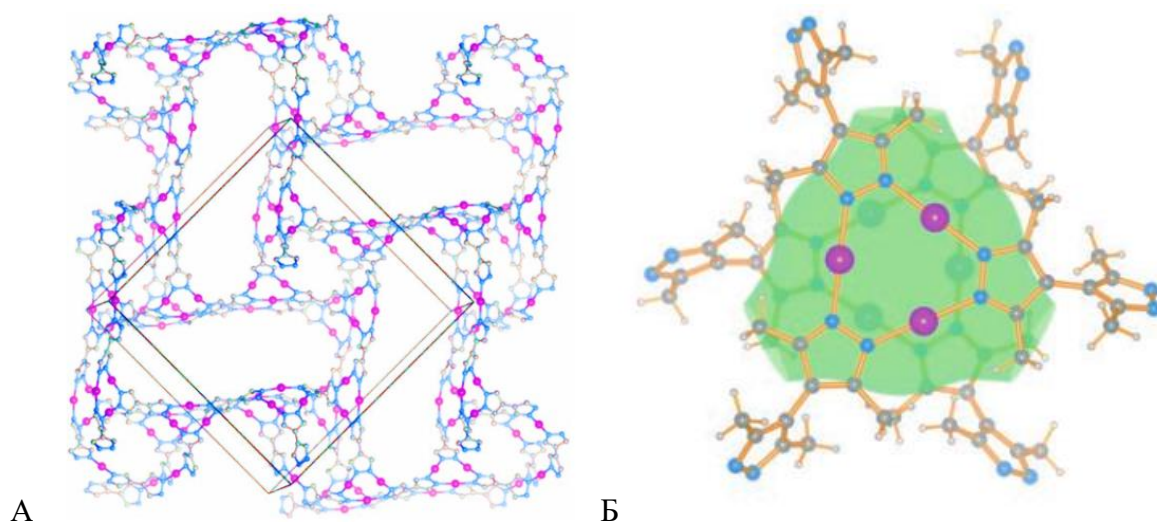


Рисунок 86. Фрагмент металлоорганического каркаса $[M_2Me_4bPz]_n$ (А) и фрагмент трехчленной структуры(справа) в образующемся полимере. Атомы Ag выделены фиолетовым, азота – синим, углерода – серым. Зеленым цветом обозначены поры. по данным из [202-204].

Чуть позже при насаивании раствора 3,3',5,5'-тетрафенил-4,4'-бипиразола в этаноле или ацетонитриле на аммиачные комплексы серебра(I) или меди(I) в воде были получены похожие структуры.[205] Описан пример, где одновременно присутствуют $[CuPz]_3$ и $[CuPz]_4$. [206] Изучение влияния функциональных заместителей, определяющих свойства комплекса, начали проводиться уже параллельно с нашими исследованиями. Например, использование структурно-гибких бипиразолов, соединенных за счет остиковых фрагментов, в основном приводит к образованию шестичленных призматических и антипризматических комплексов сэндвичевого типа (Рисунок 87).[207-209]

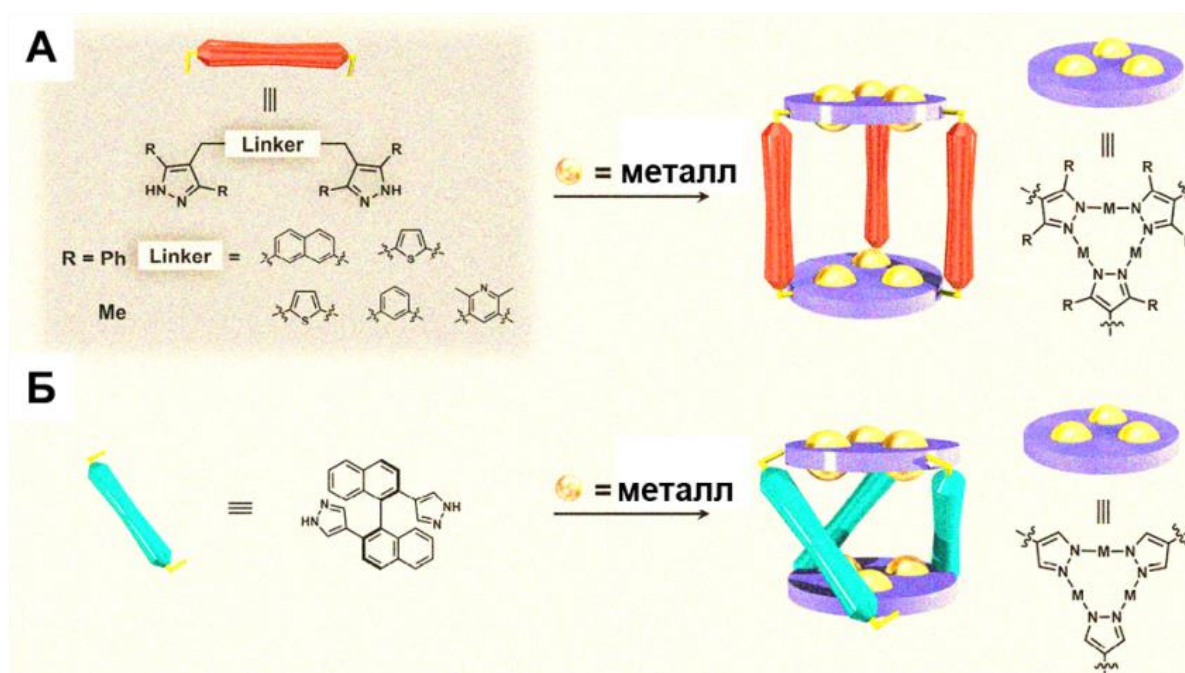


Рисунок 87. Схематическое изображение путей формирования призматических (А) и антипризматических (Б) клеточных структур по данным из [71].

При использовании 2,6-диметилпиридинового фрагмента в качестве мостика, соединяющего пиразолатные лиганды, при взаимодействии с иодидом меди(I) происходит образование $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{-Cu}_6$ кластерного комплекса (Рисунок 88). Комплекс состоит из двух шестиядерных призматических каркасов и кластера Cu_2I_2 , который не может быть получен прямым взаимодействием CuI с бипиразолом (Рисунок 88).[210]



Рисунок 88. Структура кластера $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{-Cu}_6$ по данным из [210].

Совсем недавно были получены первые переплетенные каркасные комплексы меди(I) на основе двух шестиядерных комплексов с разными биспиразолатными лигандами. [211] При взаимодействии каркасного комплекса на основе двух трехчленных макроциклических единиц меди(I) с биспиразолатным лигандом (4,4'-(3,5-диметил-1Н-пиразол-4-илтио)-дифенилтиолом) в сольвотермальных условиях удалось выделить призматическую «клетку» с переплетенными ребрами. Данный комплекс не может быть получен при взаимодействии солей одновалентной меди с обоими лигандами в одном реакторе (Рисунок 89).

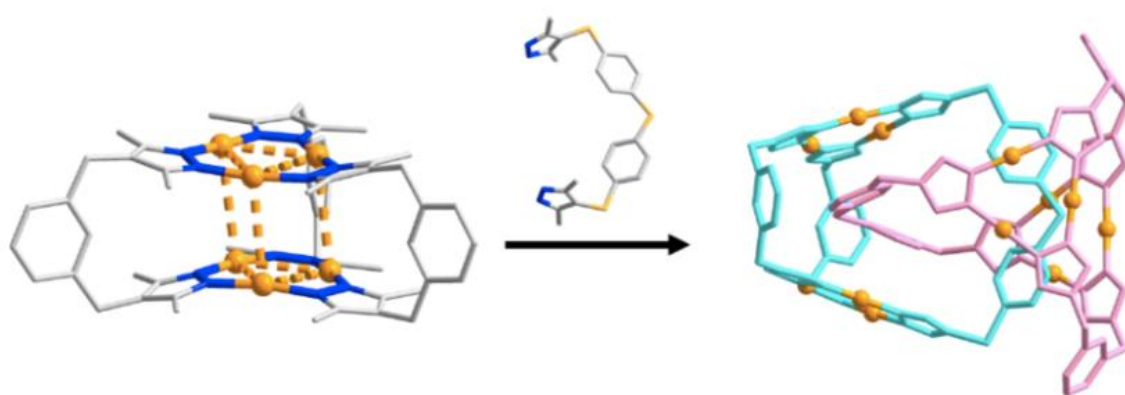


Рисунок 89. Получение переплетенных каркасных структур на основе трехчленного медного макроцикла. [211]

Помимо органических мостиков, два пиразольных фрагмента можно объединить ферроценильными фрагментами. На основе данных пиразолов получены шестиядерные клеточные комплексы меди(I) и серебра(I) (Рисунок 90). [212, 213]

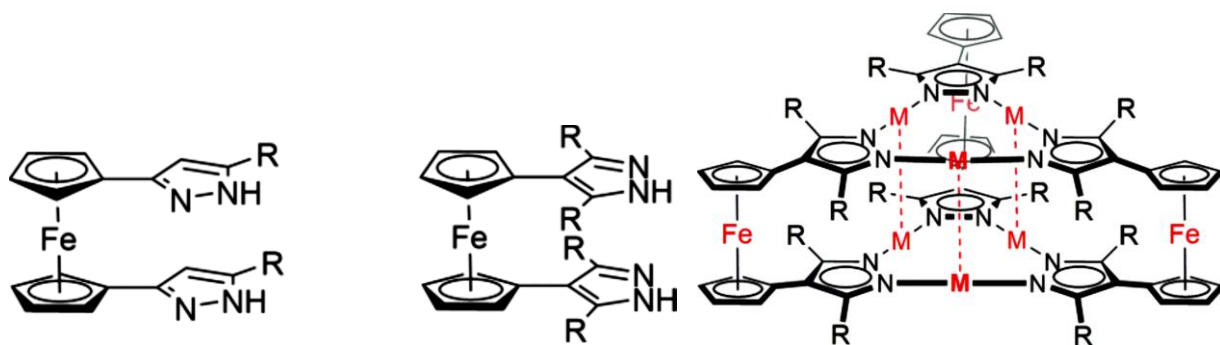


Рисунок 90. Структурные формулы 1,1'-бис(1H-пиразол-3-ил)- и 1,1'-бис(1H-пиразол-4-ил)ферроцена и комплекса на основе 1,1'-бис(1H-пиразол-4-ил)ферроцена *ferrocene биспиразолферроцен*. [212, 213]

Введение пиридинового заместителя в 3-е или 4-е положение пиразольного лиганда позволяет получать координационные полимерные структуры в твердом состоянии. [214-216]. Наличие объемных борсодержащих заместителей в 4-м положении пиразолатного лиганда (BMes_2 , Mes = мезитил) при образовании циклических комплексов меди оказывает влияние на наличие межмолекулярных М-М контактов и фотолюминесценцию. [217]. Недавно показано, что постмодификация 3-антрилпиразола взаимодействием с *N*-фенилмалеимидом позволяет получать ЦПК меди, проявляющие двойственную эмиссию, зависящую от длины волны возбуждения и температуры. [218]

Наличие фторсодержащих заместителей, в основном CF_3 группы, в пиразолатном лиганде обеспечивает растворимость комплексов, повышает термическую стабильность и позволяет делать тонкие пленки за счет возгонки. [219] На Схема 7 ниже представлены основные методы получения таких пиразолов. [220, 221]

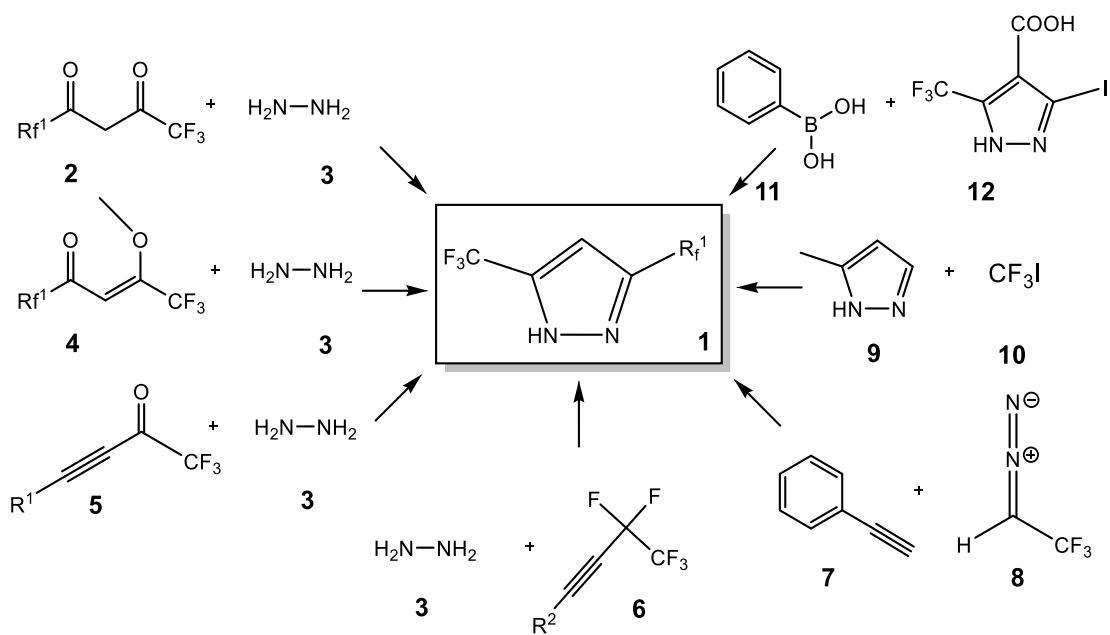


Схема 18. Основные методы синтеза пиразолов с фторсодержащими заместителями.

3.1 Пиразолы с заместителями-люминофорами и ЦПК на их основе.

Введение люминофорных групп в пиразолатный лиганд открывает возможности получения новых светоиспускающих комплексов. По трехкомпонентной реакции соответствующего ароматического альдегида, тозил-гидразина и 2-бром-3,3,3-трифторпропена в присутствии сильного основания (ДБУ) [222] были получены два новых пиразола с трифениламиноновым (HPz⁴) и N-этил карбазольным (HPz⁵) с хорошими выходами (Схема 19). Наличие CF₃ группы обуславливает растворимость комплекса и, более того, позволяет достаточно легко возгонять вещество, что важно для создания тонких пленок.

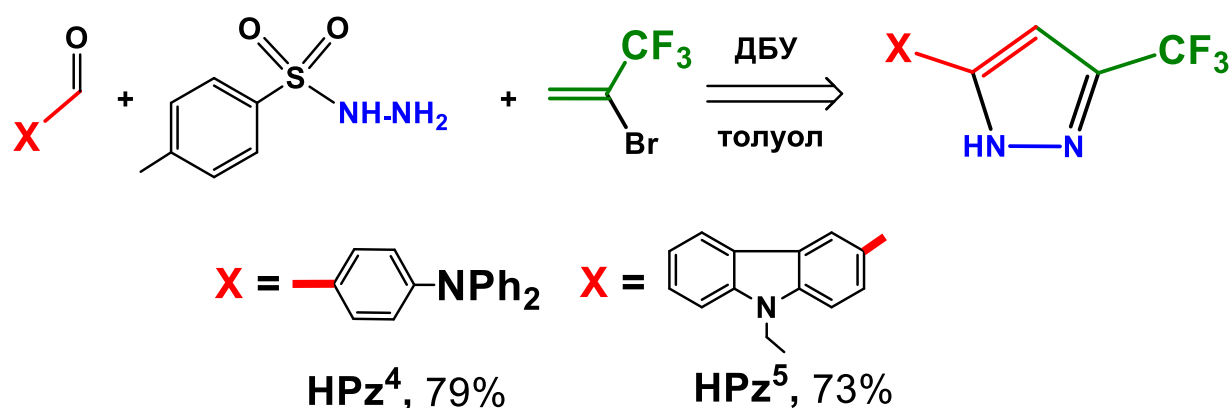


Схема 19. Трехкомпонентная реакция синтеза 5-замещенных-3-трифторметил-пиразолов.

По стандартной реакции оксида серебра с соответствующим пиразолом получены новые ЦПК [AgPz⁴]₃ (**1д**) и [AgPz⁵]₃ (**1е**) при кипячении в толуоле (Схема 20). Для пиразола с трифениловым заместителем установлено образование симметричного комплекса, в котором двугранные углы между C₆ фрагментом аминного заместителя (—C₆H₄—NPh₂) и пиразолатным фрагментом лежат в диапазоне 33.9 -39.6° (Рисунок 91А), что указывает на отсутствие электронного сопряжения. Напротив **1е** представляет собой несимметричный трехъядерный циклический комплекс (Рисунок 91Б), в кристалле которого присутствуют три различных ориентации карбазол-пиразолатных фрагментов:

копланарная (углы между Carb-Pz находятся в диапазоне 2.96-4.71°), слегка развернутая (угол между плоскостями Carb-Pz равен 9.41°) и развернутая (угол между плоскостями Carb-Pz равен 44.06°).

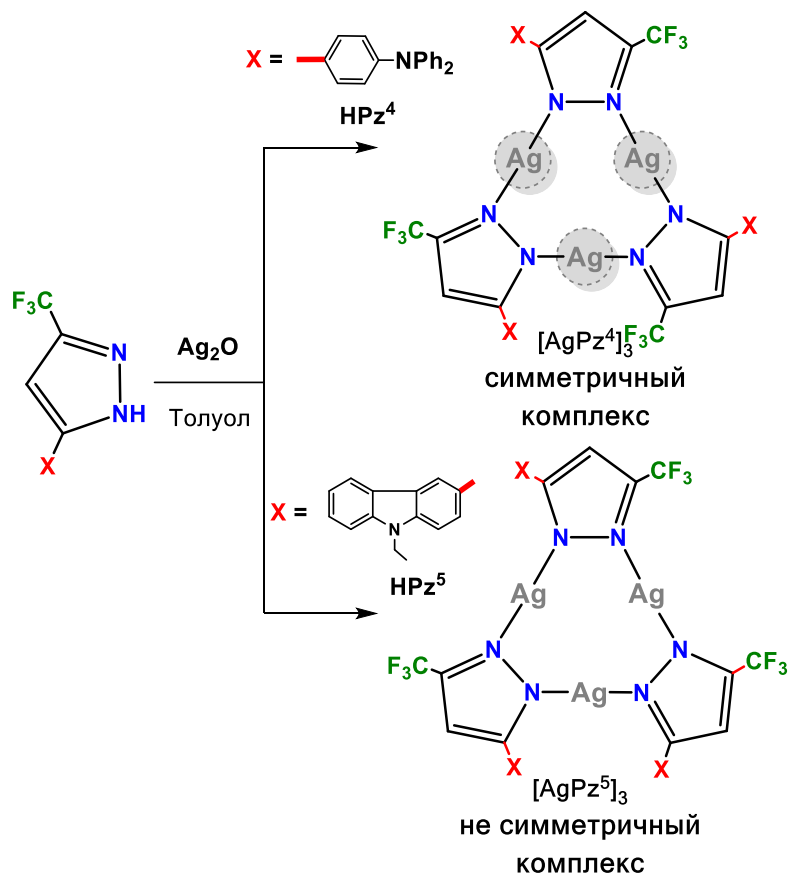


Схема 20. Схема синтеза $[\text{AgPz}^4]_3$ и $[\text{AgPz}^5]_3$.

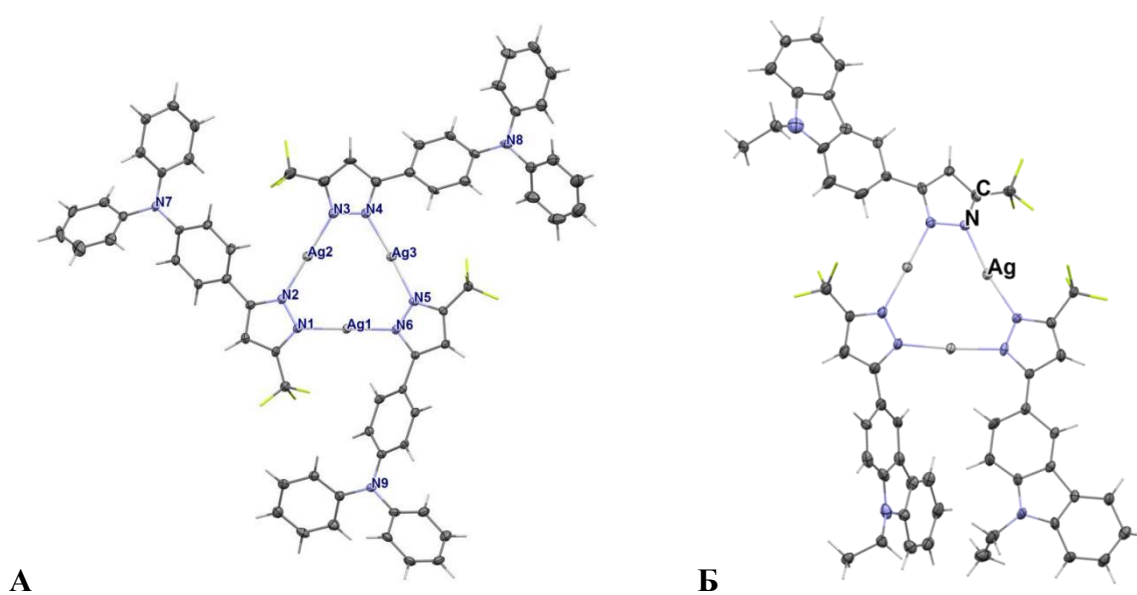


Рисунок 91. Кристаллические структуры комплексов $[\text{AgPz}^4]_3$ (**А**) и $[\text{AgPz}^5]_3$ (**Б**).

Спектры поглощения (Рисунок 92А) и эмиссии (Рисунок 92Б) пиразолов и их комплексов серебра(I) в дихлорметане ($c=5 \cdot 10^{-4}$ М) практически не отличаются. При этом наблюдается разница в профиле поглощения/испускания производных трифениламина и карбазола. В спектрах поглощения свободного HPz^4 и комплекса $[\text{AgPz}^4]_3$ проявляются две интенсивные полосы около 300 нм и 345 нм. Высокоэнергетическая полоса соответствует $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу донорного аминного фрагмента ($-\text{C}_6\text{H}_4\text{-NPh}_2$), а низкоэнергетическая широкая полоса соответствует переносу заряда с донорного аминного фрагмента на пиразольный ($\text{L}^{\text{NPh}}\text{L}^{\text{Pz}}\text{Pz}$). Пиразол HPz^5 и комплекс $[\text{AgPz}^5]_3$ демонстрируют интенсивную полосу $n \rightarrow \pi^*$ переходов при 285 нм в спектре испускания. Слабоинтенсивные полосы в низкоэнергетической области при 340 и 360 нм относятся к $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам всего сопряженного карбазол-пиразольного фрагмента. Спектры эмиссии HPz^4 и $[\text{AgPz}^4]_3$ демонстрируют широкие бесструктурные полосы типичные для электронных переходов с переносом заряда (Рисунок 92Б). Так же в спектре испускания **1e** в растворе наблюдается неинтенсивный хвост с максимумом около 520 нм. В спектрах фотолюминесценции HPz^5 и $[\text{AgPz}^5]_3$ установлены структурированные полосы, типичные для лиганд-центрированной эмиссии карбазольного фрагмента. В растворе все пиразолы и комплексы на их основе проявляют флуоресценцию. Форма полос и их положение не зависит от образования комплекса, что соответствует диссоциации комплексов при низких концентрациях, типичных для подобных измерений ($c=5 \cdot 10^{-4}$ М).

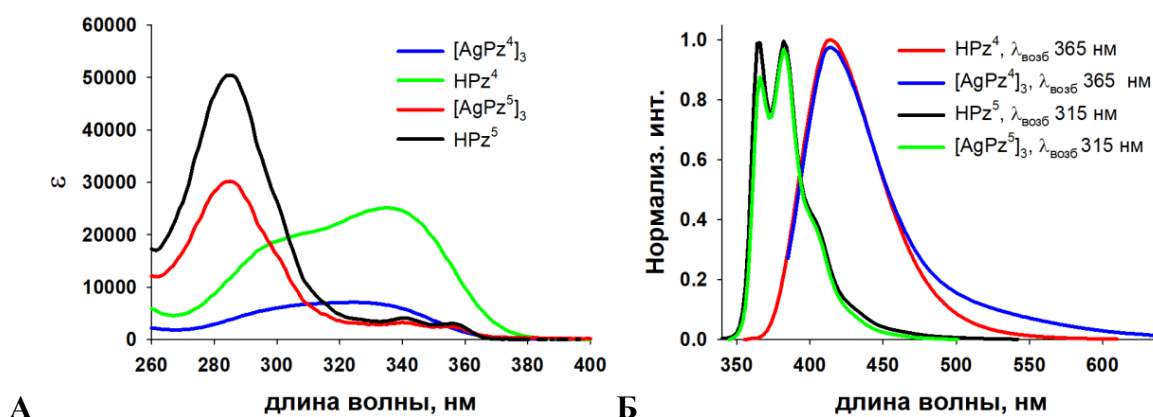


Рисунок 92. УФ спектры (А) и спектры эмиссии (Б) пиразолов и комплексов в растворе CH_2Cl_2 ($c=5 \cdot 10^{-4}$ М).

Как говорилось выше, в зависимости от концентрации ЦПК в растворе может диссоциировать при низких концентрациях и образовывать ассоциаты при повышении концентрации. В диапазоне концентрации от $5 \cdot 10^{-4}$ М до $7 \cdot 10^{-3}$ М в растворе ЦПК диссоциирует на би- и мооядерные фрагменты (Схема 21). При концентрации выше $7 \cdot 10^{-3}$ М в растворе наблюдается циклический трехъядерный комплекс.[201]

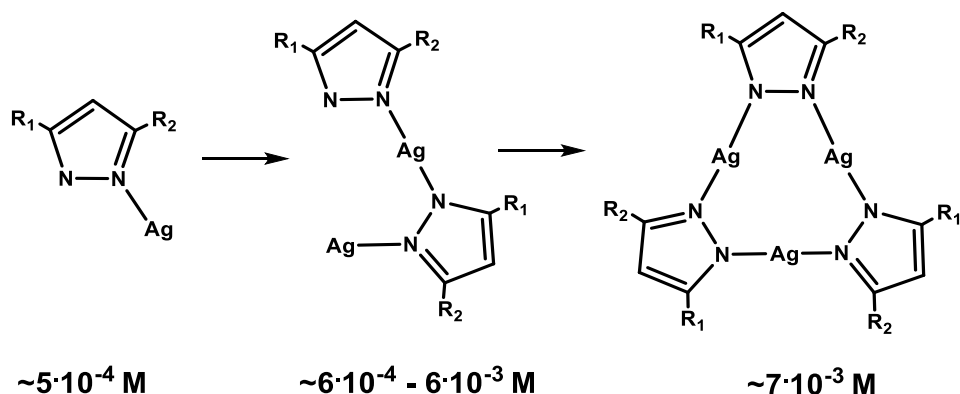


Схема 21. Зависимость структуры пиразолатного комплекса серебра(I) от концентрации, предложенная Диасом с сотр.[201]

Для подтверждения диссоциации ЦПК в растворе, были измерены спектры ^1H DOSY в высокой (10^{-2} М) и низкой (10^{-4} М) концентрациях (Рисунок 93). В спектре комплекса при высокой концентрации наблюдается наличие одной частицы ($D=2.71 \cdot 10^{-7}$ м²/с), тогда как при уменьшении концентрации присутствует несколько форм с меньшими

коэффициентами диффузии ($D=3.09 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ и $D=2.9 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$), что демонстрирует уменьшение молекулярной массы частиц в растворе и подтверждает его диссоциацию.

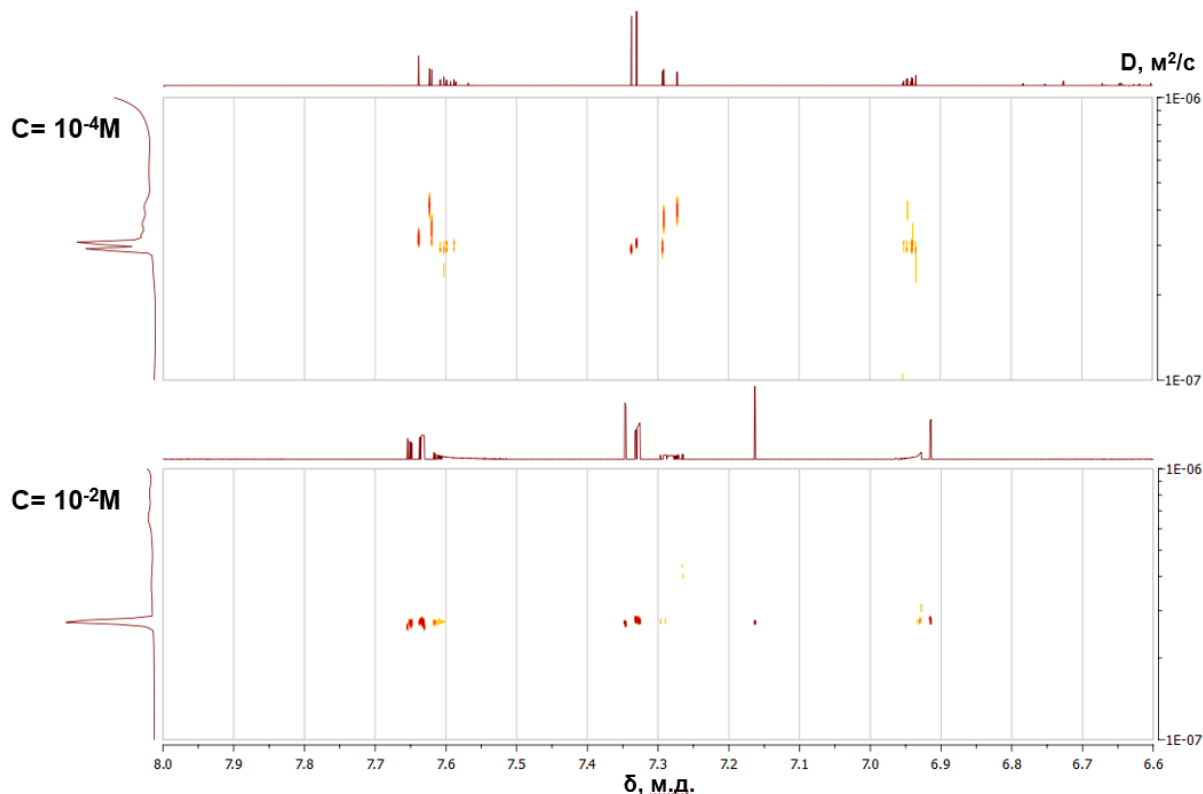


Рисунок 93. Спектр ^1H DOSY комплекса **1д** в растворе CD_2Cl_2 при концентрации 10^{-4}M (сверху) и 10^{-2}M (снизу).

Действительно, вид спектра фотолуминесценции $[\text{AgPz}^4]_3$ зависит от концентрации. Ее медленное повышение в диапазоне $10^{-4} - 10^{-2} \text{ M}$ приводит к падению интенсивности полосы при 412 нм и росту новой широкой полосы в низкоэнергетической области спектра ($\sim 500 \text{ нм}$) (Рисунок 95). При достижении концентрации выше 10^{-2} M в спектре наблюдается только одна широкая полоса при 495 нм (Рисунок 95). Максимум эмиссии претерпевает батохромный сдвиг, демонстрирующий усиление электронных переходов с переносом заряда. В спектре фосфоресценции концентрированного раствора **1д** установлена широкая полоса ($\lambda_{\text{макс}} = 505 \text{ нм}$), что согласуется с положением эмиссии стационарного спектра. Соответствующие значения времени жизни биэкспоненциальной кривой затухания $[\text{AgPz}^4]_3$ ($\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ нм}$ и $\lambda_{\text{em}} = 495 \text{ нм}$) составляют 0,217 и 0,0088 мс.

Таким образом, наблюдаемая полоса при 495 нм соответствует фосфоресценции за счет переноса заряда в трифениламин-пиразолатном фрагменте. Агрегация в трехъядерный комплекс в растворе увеличивает вклад атомов серебра в спин-орбитальное взаимодействие (SOC), поэтому в растворе наблюдается триплетная эмиссия.

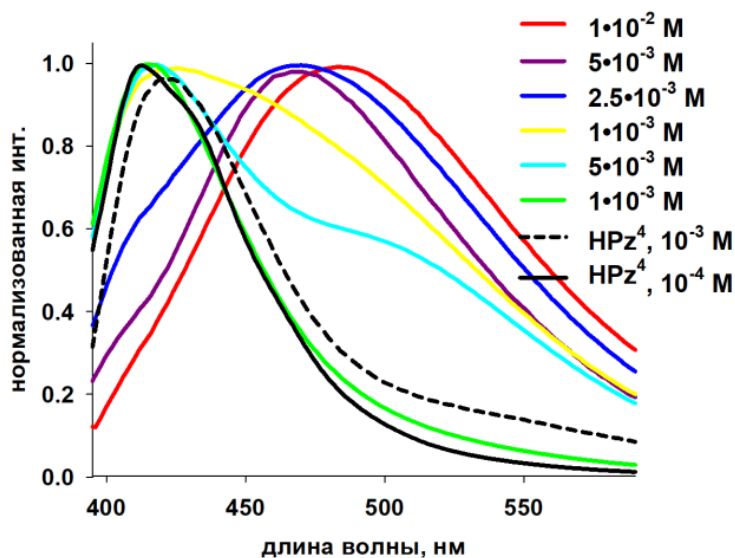


Рисунок 94. Нормализованные спектры эмиссии пиразола HPz^4 и комплекса $[\text{AgPz}^4]_3$ в растворе CH_2Cl_2 при разных концентрациях ($\lambda_{\text{возб}}=380$ нм).

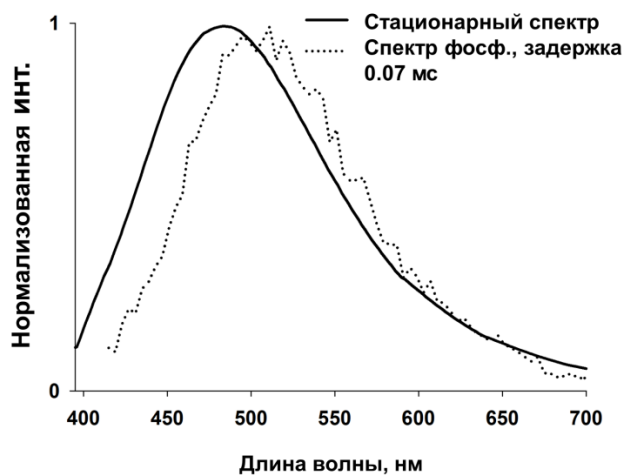


Рисунок 95. Нормализованные спектры эмиссии комплекса $[\text{AgPz}^4]_3$ ($c=10^{-2}$ M): стационарный спектр (сплошная линия), фосфоресценция (время задержки=0.070 мс, временное окно=0.100 мс; $\lambda_{\text{возб}}=380$ нм).

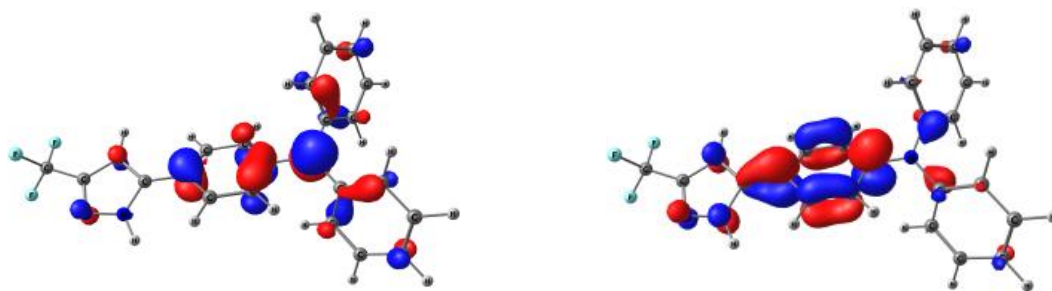
Квантовые выходы фотолюминесценции пиразолов и комплексов на их основе были измерены в растворе CH_2Cl_2 (Таблица 10). Образование комплексов приводит к незначительному изменению квантового выхода люминесценции. Таким образом, полученные пиразолатные комплексы являются первым примером эмиссионных ЦПК серебра в растворе.

Таблица 10. Абсолютные квантовые выходы (%) фотолюминесценции пиразолов HPz^5 и HPz^4 и комплексов на их основе .

HPz^4	HPz^5	$[\text{AgPz}^4]_3$	$[\text{AgPz}^5]_3$
14.3	0.99	11.46	1.24

TD-DFT расчеты подтверждают, что основным каналом возбуждения HPz^4 и комплекса $[\text{AgPz}^4]_3$ (S_0 - S_1) является перенос заряда с аминного донорного фрагмента на пиразольный (Рисунок 96). Интересно, что геометрия основного состояния пиразола HPz^4 неплоская, с двугранным углом между плоскостями пиразола и C_6 фрагмента трифениламина $\sim 25^\circ$. Несмотря на отсутствие сопряжения, перенос заряда остается возможным. Энергия вертикального перехода $S_0 \rightarrow S_1$ составляет 4.24 эВ (292 нм) и характеризуется высоким значением силы осциллятора – 1.06.

А



Б

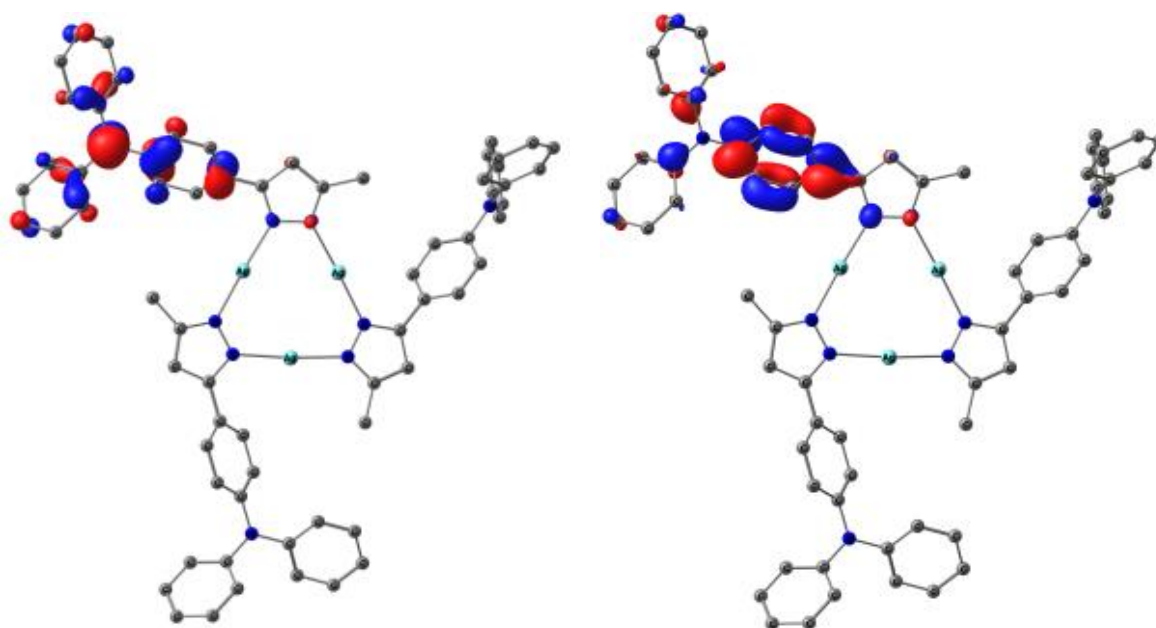


Рисунок 96. ВЗМО (слева) и НВМО (справа) в рамках метода NTO для перехода S_0-S_1 в HPz^4 (А) и комплексе $[AgPz^4]$ (Б).

В HPz^5 и комплексе $[AgPz^5]_3$ пиразольный фрагмент не участвует в возбужденном состоянии S_1 . Только состояние S_3 пиразола HPz^4 аналогично состоянию S_1 наблюдаемому в HPz^5 , и оно также характеризуется большой величиной силы осциллятора ($f = 1.8$, Рисунок 97). Возбужденное состояние S_3 находится существенно выше по энергии по сравнению с S_1 , и практически не пересекается с ним в спектре. В основную полосу поглощения вносят вклад состояния S_2 и S_3 , в то время как S_1 дает всего лишь малоинтенсивную полосу в районе больших длин волн, что наблюдалось в электронном спектре поглощения (см выше Рисунок 93).

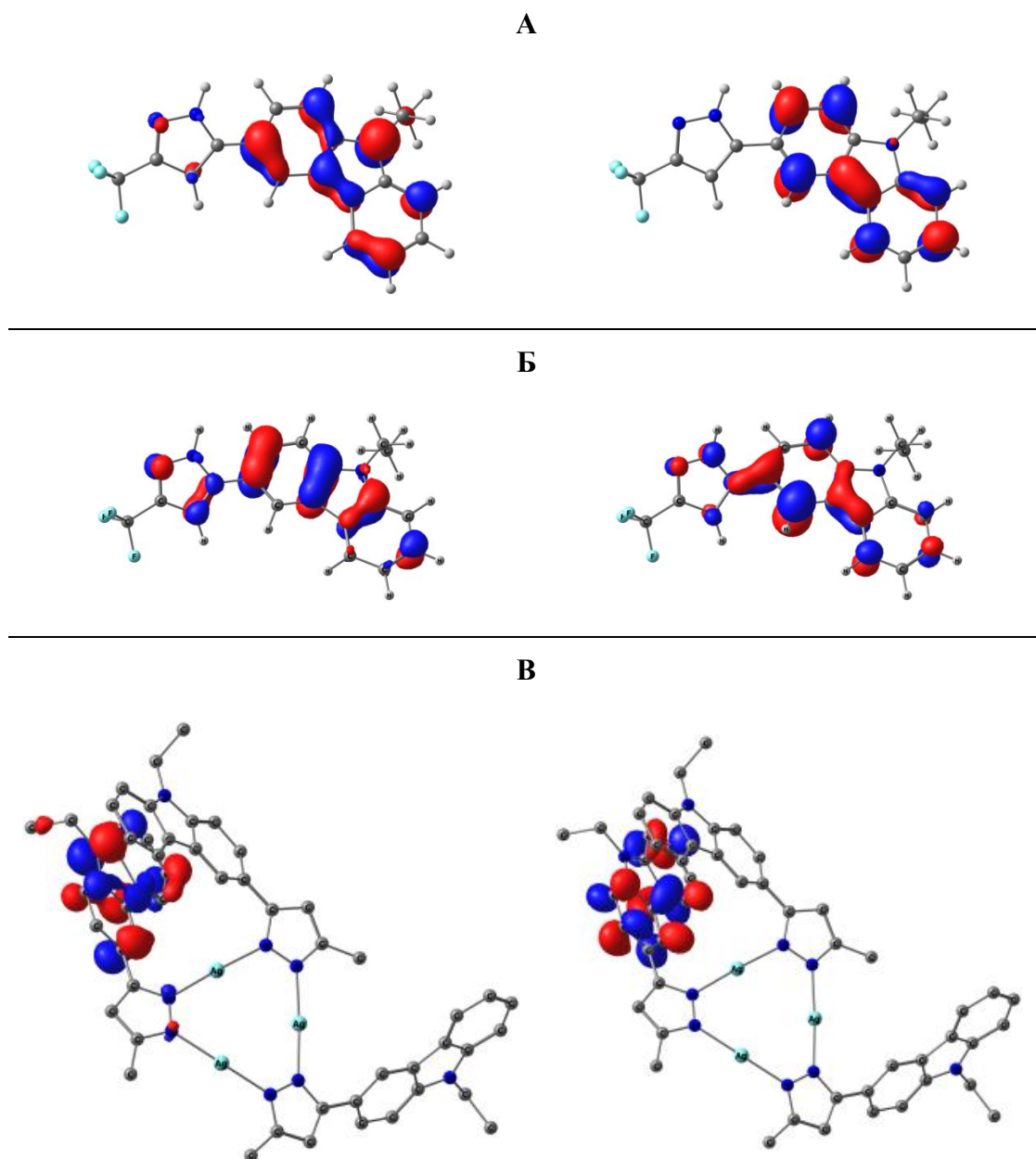


Рисунок 97. ВЗМО (слева) и НВМО (справа) в рамках метода NTO для переходов S_0-S_1 (А) и S_0-S_3 (Б) в HPz^5 и S_0-S_1 в $[AgPz^5]_3$ (В).

В спектрах фотолюминесценции твердых образцов HPz^4 , HPz^5 и комплексов $[AgPz^4]_3$, $[AgPz^5]_3$ при возбуждении УФ светом (340-350 нм) наблюдаются интенсивные полосы в синей области ($\lambda_{\text{макс}}=400-430$ нм) с плечом в низкоэнергетической области ($\lambda_{\text{макс}}=500-540$ нм, Рисунок 98, Рисунок 99). Интенсивность низкоэнергетической составляющей возрастает при возбуждении светом низких энергий ($\lambda_{\text{возб}}=440$ нм). Подобное поведение свидетельствует об испускании с различных уровней.

Низкоэнергетическая полоса соответствует флуоресценции, кривая затухания которой описывается биэкспоненциальной кривой, что типично для производных ароматических аминов.

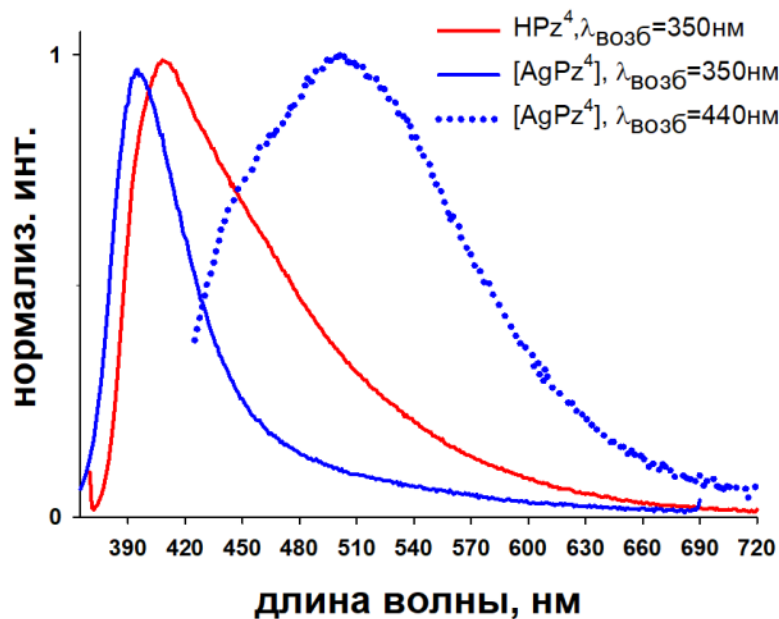


Рисунок 98. Нормализованные спектры эмиссии HPz^4 и комплекса $[AgPz^4]_3$ в твердом состоянии при 298 K.

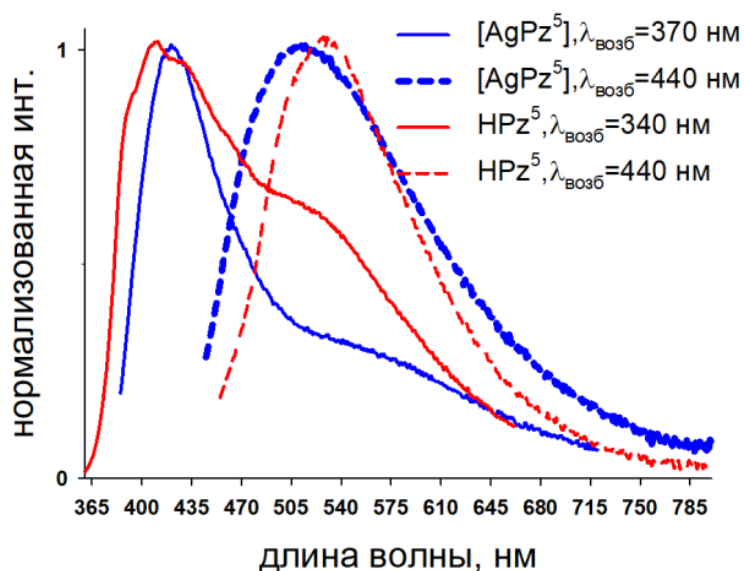


Рисунок 99. Нормализованные спектры эмиссии HPz^5 и комплекса $[AgPz^5]$ в твердом состоянии при 298 K.

При 77 К наблюдается значительный рост интенсивности низкоэнергетической полосы флуоресценции для обоих комплексов (Рисунок 100). Для исходных пиразолов также происходит сдвиг максимума эмиссии при изменении длины волны возбуждения. Таким образом, при понижении температуры наблюдается увеличение вклада флуоресценции в спектры эмиссии всех соединений, что может быть связано с влиянием межмолекулярных взаимодействий в случае исходных пиразолов, и с эффектом тяжелого атома для комплексов **1д** и **1е**. При понижении температуры наблюдается увеличение времен жизни флуоресценции для всех соединений (Таблица 11), но в ЦПК значения ниже по сравнению с исходными пиразолами, что подтверждает эффект тяжелого атома серебра.

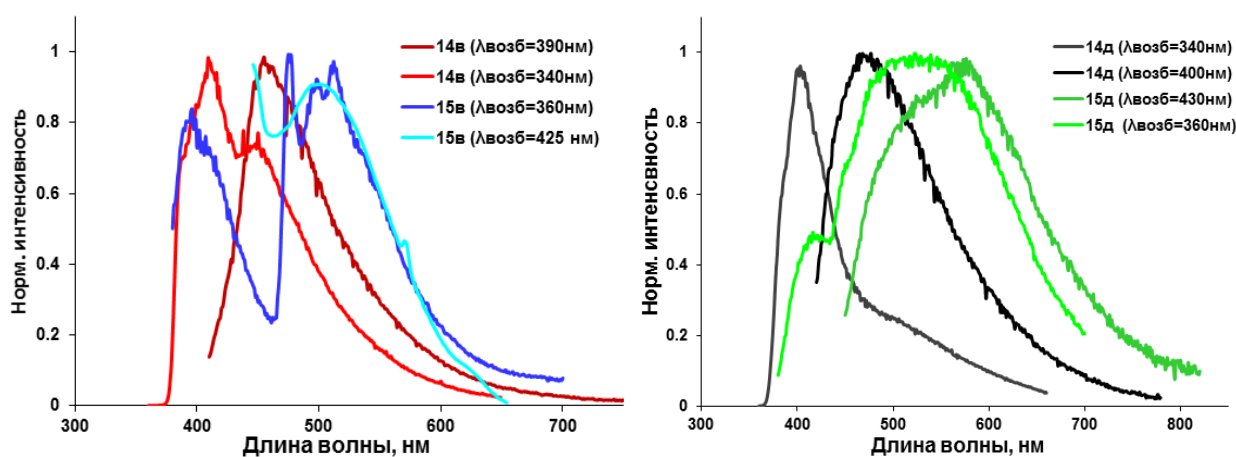


Рисунок 100. Спектры нормированной эмиссии HPz^4 и HPz^5 , и комплексов $[AgPz^4]_3$ и $[AgPz^5]_3$ в твердом состоянии при 77 К.

Таблица 11. Времена жизни (мс) флуоресценции соединений HPz^4 , $[AgPz^4]_3$, HPz^5 и $[AgPz^5]_3$ в твердом состоянии при 298 и 77 К.

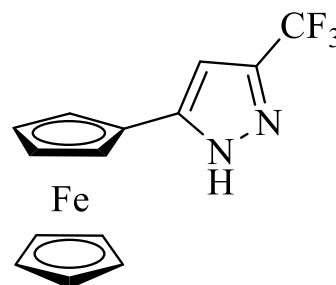
	HPz^4	$[AgPz^4]_3$	HPz^5	$[AgPz^5]_3$
298К	0.51, 0.01	0.30, 0.04	1.40, 0.13	0.07, 0.59
77К	90.8, 8.7	2.3, 17.6	63.3, 4.9	2.96, 0.37

3.2 Ферроценсодержащие пиразолатные комплексы меди(I) и серебра(I).

Сродство трехъядерных пиразолатов металлов 11 группы к ароматическим системам, в том числе сэндвичевым комплексам, продемонстрировано в первой главе работы. Введение ферроценильного фрагмента в пиразолатный лиганд открывает возможности к получению новых супрамолекулярных структур за счет взаимодействия ароматической системой Cr с атомами металла в соседних ЦПК.[212, 213] С другой стороны, наличие двух атомов металла, подвержены окислительно-восстановительным переходам, демонстрирует интерес с точки потенциала для изучения редокс процессов. В качестве объекта исследования выбран ранее описанный 3-

ферроценил-5-(трифторметил)-1H-пиразол (HPz⁶).[223]

Стандартная методика для получения трехчленных пиразолатов меди(I) и серебра(I) – это реакция оксида металла с замещенным пиразолом при кипячении в бензоле или



толуоле. При взаимодействии избытка Ag₂O с HPz⁶ в бензоле

HPz⁶

при 80°C получен новый трехъядерный пиразолатный комплекс [AgPz⁶]₃. Напротив, оксид меди(I) не вступает в реакцию с HPz⁶ в кипящем толуоле. При взаимодействии [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ с пиразолом в ацетоне в присутствии Et₃N получен четырехъядерный пиразолатный комплекс [CuPz⁶]₄. Комплексы охарактеризованы широким набором физико-химических методов, их структура установлена с помощью РСА. В кристалле [AgPz⁶]₃ два ферроценильных заместителя расположены по одну сторону от плоскости макроцикла, а третий фрагмент направлен в противоположную сторону. Выходы атомов железа из усредненной плоскости, проведенной через три атома серебра, составляют 0.877-1.859 Å (Рисунок 101А). Молекулы в кристалле образуют centrosymmetrichные димеры, за счет взаимодействия C(Cp)-Ag, а супрамолекулярная упаковка реализуется в

виде искаженных стопок за счет Ag... π взаимодействий с участием пиразолатных фрагментов (Рисунок 101В).

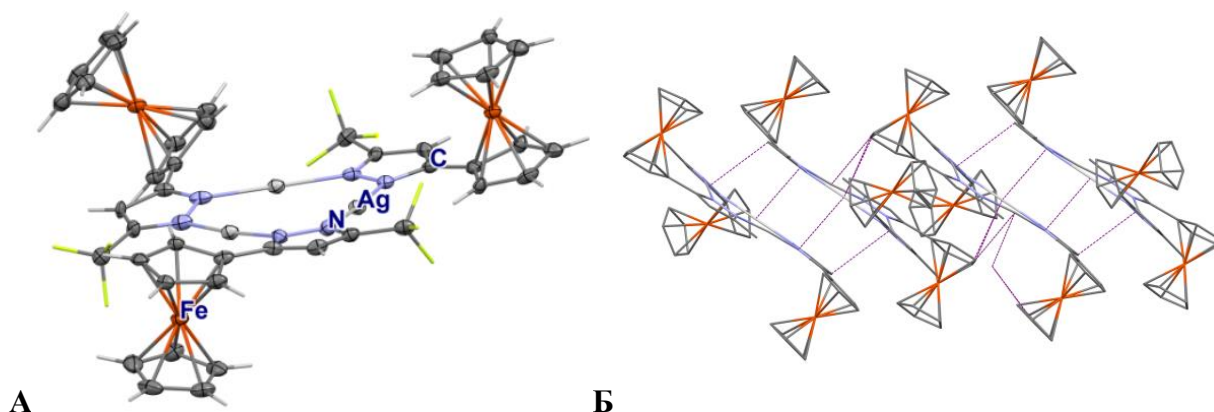


Рисунок 101. Кристаллическая структура комплекса $[AgPz^6]_3$ (А) и фрагмент его кристаллографической упаковки (Б) по данным РСА.

В кристалле молекула $[CuPz^6]_4$ находится в частном положении (центр симметрии в геометрическом центре молекулы) и лежит на зеркально-поворотной оси 4-го порядка проходящей через центр четырехъядерного металлоцикла (Рисунок 103). В упаковке отсутствуют взаимодействия между атомами меди и π -плотностью соседних молекул, а супрамолекулярная организация происходит за счет образование прочных СН- π водородных связей между цикlopентадиенильными лигандами: длины контактов Н...С равны 2.787 и 2.833 Å, а углы СНС – 157.43 и 164.67° (Рисунок 103). Так же наблюдаются вынужденные F-F, F-H и H- π контакты.

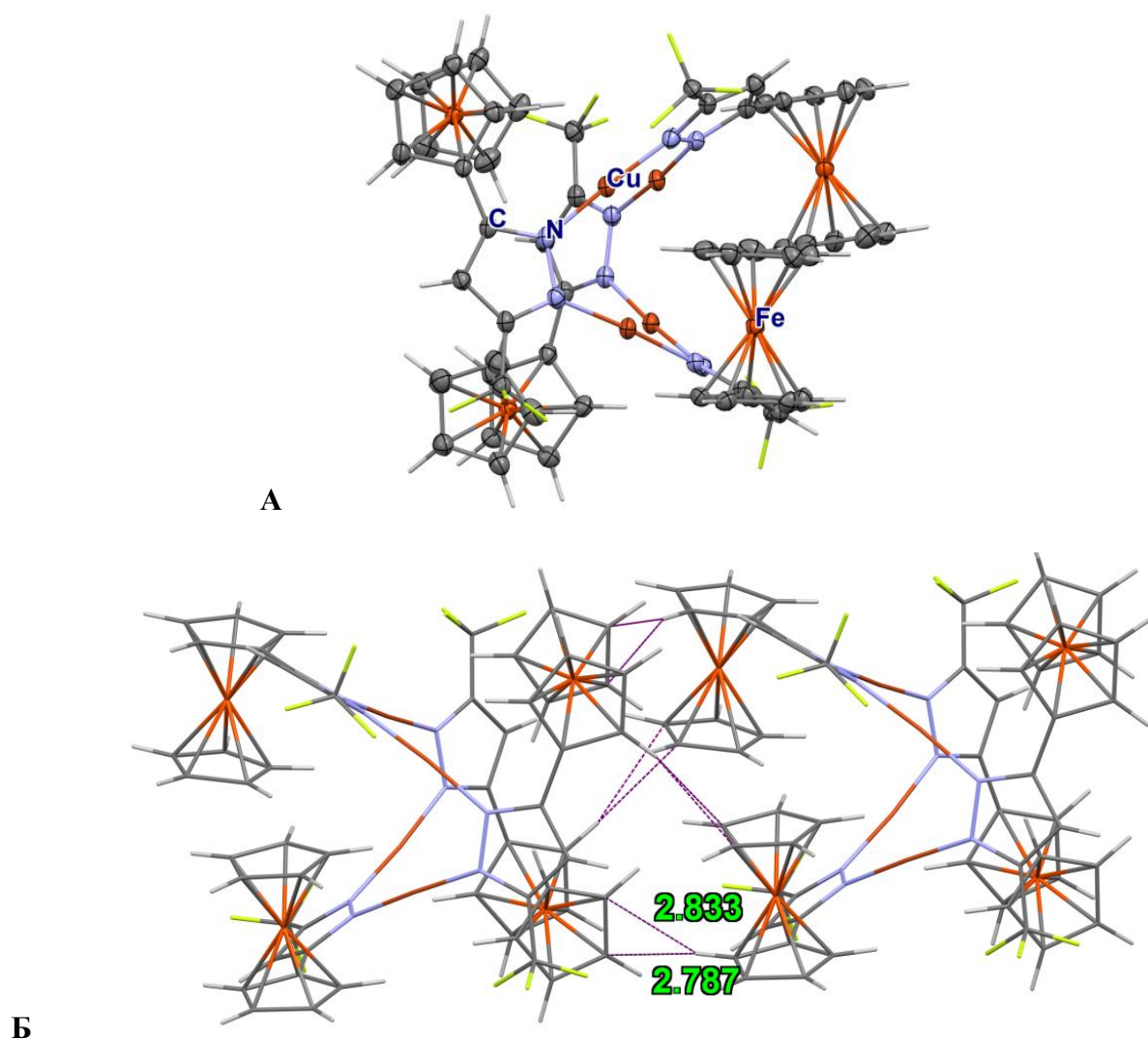


Рисунок 102. Кристаллическая структура комплекса $[\text{CuPz}^6]_4$ (А) и фрагмент упаковки, демонстрирующий CH-π водородные связи (Б).

Несмотря на высокое сродство ЦПК к основаниям различной природы, комплексы $[\text{AgPz}^6]_3$ и $[\text{CuPz}^6]_4$ не вступают во взаимодействие с кетонами, гидридами бора, галогенидными лигандами и пентафосаферроценом, что вероятнее всего связано со стерическим эффектом ферроценильных заместителей. Полученные комплексы демонстрируют специфическое строение и супрамолекулярную упаковку. Их можно рассматривать в качестве редокс-активных комплексов.

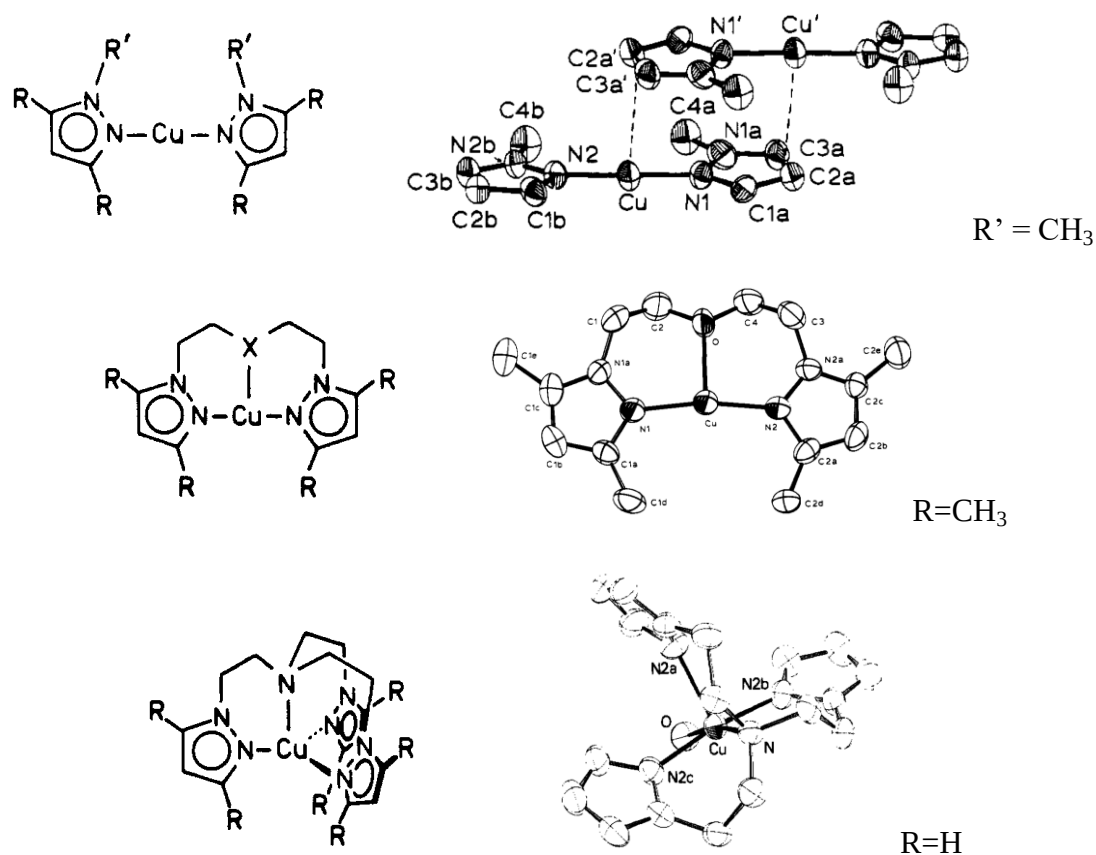


Рисунок 103. Структурные формулы (слева) и соответствующие кристаллические структуры (справа) некоторых комплексов Cu(I) с пиразольными лигандами по данным из [229-231].

С другой стороны, наличие группы NH открывает возможности для модификации лигандов. Могут быть получены новые лиганды, содержащие дополнительные координационные центры [233, 234], или пиразольные производные гидридов бора [235-238] и метана [239-242]. Предложенные лиганды пользуются значительной популярностью в химии переходных металлов, а использование производных триспиразолил боран позволяет получать нейтральные комплексы. (Схема 20).

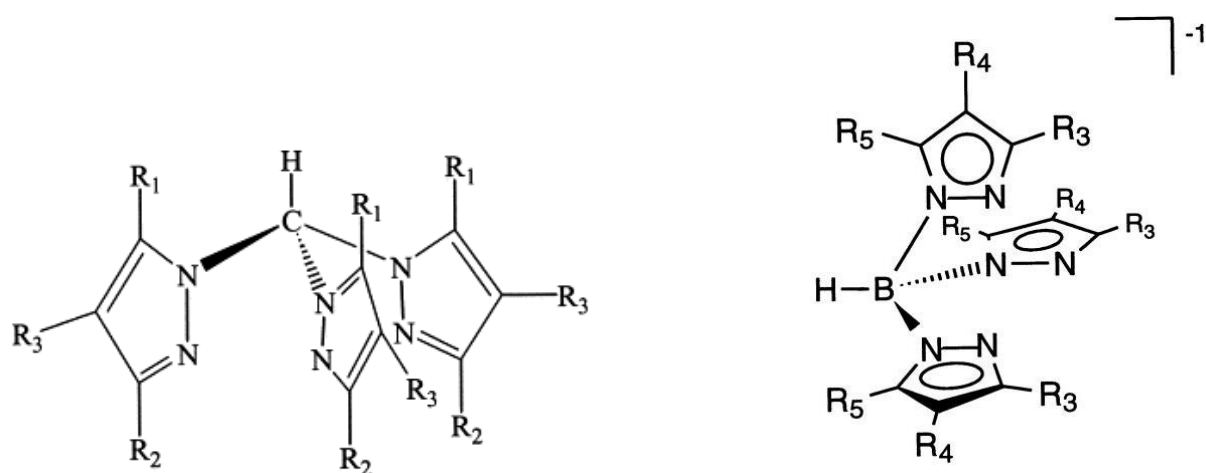


Схема 24. Структурные формулы триспиразолилметана и триспиразолилборан.

Введение заместителей, способных координировать атом металла, позволяет получать хелатирующие лиганды. Фотофизическое поведение комплексов меди(I) с лигандами пиридин-пиразол/триазол/тетразол близки к комплексам меди(I) с лигандами типа бипиридин/фенантролин. [179, 243] Лиганды типа бипиридин/фенантролин и пиридин-пиразолы можно считать родственными, но не идентичными, обладающими различным химическим поведением. Основное различие между лигандами бипиридинового типа и NH-гетероцикл-пиридинами заключается в способности производных пиразола, имидазола, триазол и т. д. в депротонированной форме выполнять роль лиганда-противоиона. Эта способность становится важным преимуществом использования NH-гетероциклов в качестве лигандов, т.к. позволяет получение нейтральных комплексов, что значительно упрощает изготовление тонких пленок при создании светоиспускающих устройств. Удивительно, но эта область исследований до сих пор не так популярна в случае комплексов переходных металлов d^{10} . Например, число гетеролигандных комплексов Cu(I) с пиразол-пиридин с фосфинами довольно ограничено. Было описано около 30 примеров, включая как нейтральные (депротонированный пиразол), так и катионные (протонированный пиразол) моно- или биядерные комплексы.

Важность включения фосфорсодержащих лигандов в комплексы меди с азотсодержащими лигандами на проявление эмиссии комплексов было показано МакМиллином (McMillin) в начале 1980-х годов. [244, 245] Введение замещенных фосфинов позволяет стабилизировать возбужденное состояние металлов 11 группы. В середине 1990-х были получены смешаннолигандные пиразол-фосфиновые комплексы меди(I), а затем и комплексы серебра(I). Поэтому целесообразно рассмотреть смешаннолигандные комплексы меди(I) и серебра(I) на основе NH – гетероциклов и фосфорсодержащих лигандов.

В 2011 году группа Чи (Chi), Чжоу (Chou) и Чанг (Chang) описала новый тип фосфиновых комплексов металлов 11 группы с различными люминофорами – производными 2-пиридилпирролида, играющими роль противоиона.[139] Было показано, что эмиссия типична для комплексов металлов 11 группы с лигандами дииминового типа. Влияние атома металла на эмиссию было исследовано экспериментально с привлечением теоретических исследований.

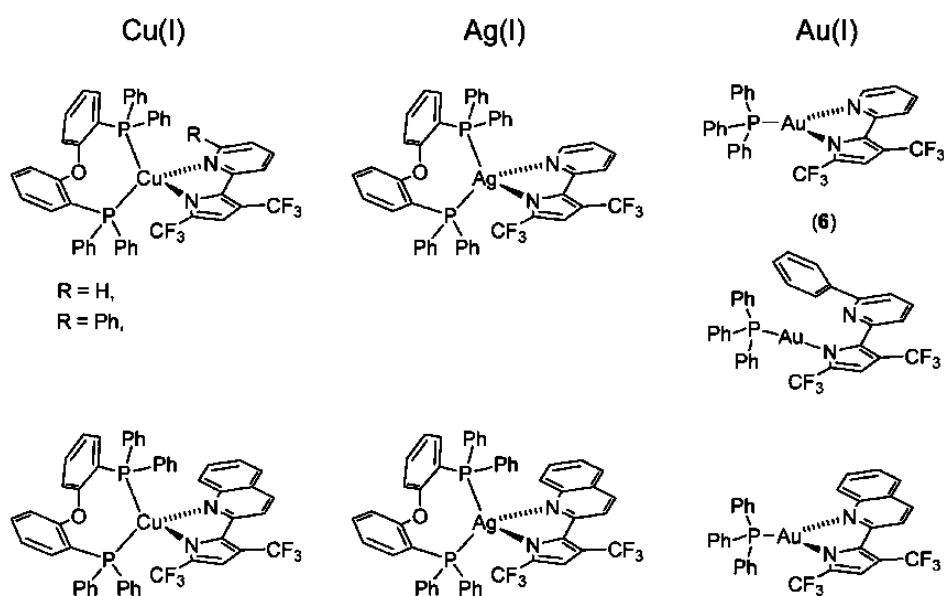


Схема 25. Структурные формулы комплексов на основе 2-пиридилпирролидного лиганда из [139].

Почти одновременно было опубликовано несколько работ по изучению фотофизических свойств как нейтральных, так и катионных комплексов с пиридинаминами (пиразол, триазол, тетразол, бензимидазол и т. д.).[246] Показана высокая эффективность фотолюминесценции за счет проявления эффекта термически активированной замедленной флуоресценции, что позволило использовать полученные соединения для создания светоиспускающих устройств.[97, 243, 247-253] На примере комплексов пиридин-триазола с 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроценом Чи (Chi) и Чан (Chan) с сотрудниками показали возможность образования как нейтральных (с лигандом в депротонированной форме), так и катионных комплексов в зависимости от заместителей в гетероцикле.[254] Коллинз (Collins) с сотрудниками показали, что катионный комплекс меди(I) с недепротонированным пиразол-пиридином, содержащим сульфонамидные заместители является бифункциональным катализатором для процессов одновременного переноса электронов и протонов.[255] Совсем недавно Лу (Lu) с сотрудниками сообщили о эмиссионных комплексах Cu(I) с пиразол-метилпиридином и бис(2-(дифенилфосфанил)фенил)эфиром (DPEPhos), которые демонстрируют зависимость эмиссионных свойств от стерических и электронных эффектов N[^]N лигандов.[256] Важно отметить, что все перечисленные выше комплексы являются смешаннолигандными и содержат хелатирующие или мостиковые бисфосфины.

При взаимодействии депротонированных пиридин-пиразолов с солями меди и серебра происходит образованию циклических структур, которые впервые были описаны Ставропулосом (Stavropoulos) еще в 1997 году.[257] Спустя долгое время в работе Ли (Li) было показано, что подобные комплексы обладают эффективной, долгоживущей фосфоресценцией счет межсистемного перехода в высоколежащие триплетные состояния переноса заряда металл-лиганд.[258]

Интересно, что данных о модификации фосфорсодержащих лигандов под требуемые свойства тоже достаточно мало. Например, К. Хаускрофт (Housecroft) с сотр.

показали пути модификацию 4,5-бис(дифенилфосфино)-9,9-диметилксантена для получения комплексов применимых в светоизлучающих электрохимических ячейках (англ. LEC).[259] С другой стороны в работе Зусман-Колмана (Zysman-Colman) было показано влияние «угла укуса» бисфосфинового лиганда на фотолюминесценцию $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$ ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$ = 1,10-диметилфенантролин).[260] В 2020 году Алкан-Замбада и др. предложили теорию взаимозависимости скрытого объема ($\% V_{\text{скр}}$) и квантового выхода фотолюминесценции. На примере 100 комплексов меди(I) с $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ - $\text{P}^{\wedge}\text{P}$ лигандами было показано, что высокое значение $V_{\text{скр}}$ является необходимым, но недостаточным условием для высокоэффективной фотолюминесценции.[261]

В данной главе описаны примеры комплексов меди(I) и серебра(I) с фосфорсодержащими лигандами, в которых пиразол в NH форме выполняет роль монодентатного лиганда за счет координации к атому металла неподеленной парой иминового атома азота или роль хелатирующего лиганда, с пиридиновым заместителем.

4.1 Комплексы меди(I) с 3,5-диметил пиразол в и хелатирующими бисфосфинами.

Пиразол в свободной форме является бифункциональным соединением, способным координировать кислоты, в том числе кислоты Льюиса, за счет неподеленной пары иминового атома азота, а также основания, за счет водородной связи $\text{NH}\cdots\text{X}$. При взаимодействии $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ с 3,5-диметилпиразолом (HPz^3) и соответствующими хелатирующими бисфосфинами ($\text{P}^\wedge\text{P}$) получены новые мооядерные комплексы меди(I) ($[\text{Cu}(\text{HPz}_3)(\text{P}^\wedge\text{P})]\text{BF}_4$): бис(2-дифенилфосфинофенил)эфир (DPEphos) (**306**) и 2,20-бис(дифенилфосфино)-1,10-биснафтил (BINAP) (**316**) (Схема 26).

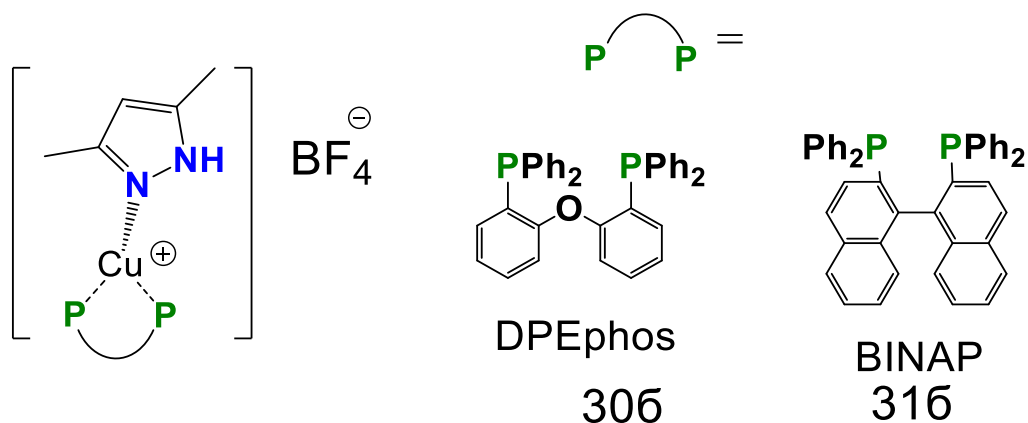


Схема 26. Структурные формулы комплексов **306** и **316**.

В кристалле наблюдается ион меди, координированный с двумя атомами фосфора и одним атомом азота (Рисунок 104). Ион меди незначительно выходит из плоскости NPP на 0.238 и 0.150 Å, для **306** и **316**, соответственно. В обоих комплексах наблюдается водородная связь $\text{NH}\cdots\text{F}^{\text{BF}_4}$, причем в **306** расстояние $\text{H}\cdots\text{F}$ (1.991 Å) значительно короче, чем в **316** (2.158 Å), что связано с большими стерическими эффектами в случае бисфосфина **31**.

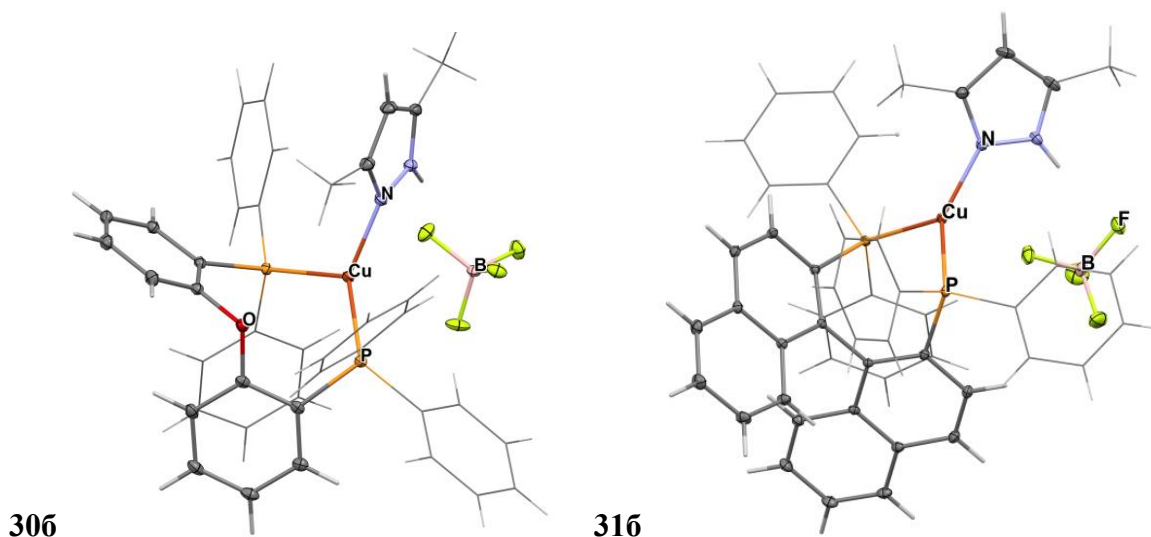


Рисунок 104. Кристаллические структуры комплексов **306** и **316**.

В спектре эмиссии комплекса **306** в твердом состоянии при 298 К наблюдается неинтенсивная бесструктурная полоса при 415 нм. Понижение температуры до 77 К сопровождается батохромным сдвигом максимума эмиссии к 425 нм, значительным ростом интенсивности и сужением наблюдаемой полосы. При понижении температуры происходит снижение колебательной релаксации, поэтому мы наблюдаем полосу испускания с того же состояния, что и при комнатной температуре, а природа эмиссии – это фосфоресценция за счет переноса заряда с участием металла, фосфора и азота на фенильные заместители в бисфосфине $((M+P)L^{Ph}P3)$.

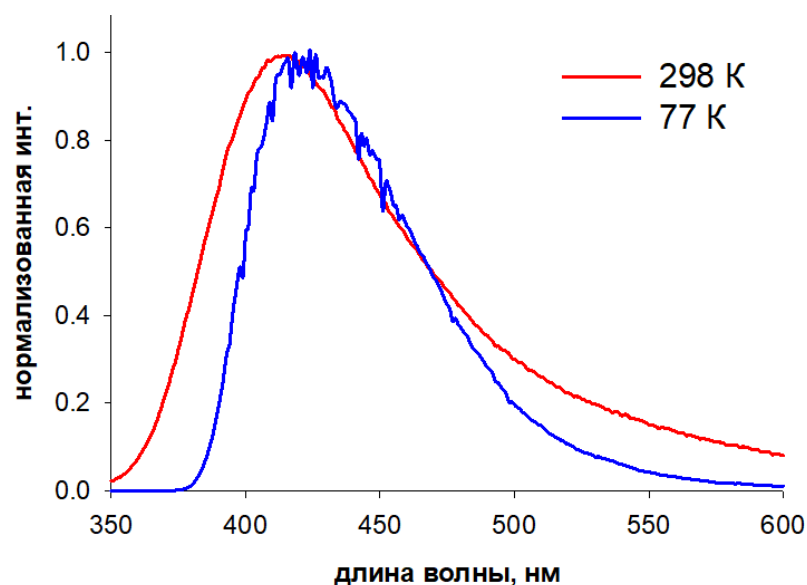


Рисунок 105. Нормализованные спектры эмиссии **306** при 298 К (красный) и 77 К (синий).

Напротив, комплекс **316** проявляет более сложное спектральное поведение. В спектре поглощения комплекса в CH_2Cl_2 (Рисунок 106) наблюдается несколько интенсивных полос (226 нм, $\epsilon = 2.5 \cdot 10^5$ л/(моль·см); 250 нм, $\epsilon = 2.5 \cdot 10^5$ л/(моль·см); 284 нм, $\epsilon = 0.5 \cdot 10^5$ л/(моль·см); и 325 нм, $\epsilon = 10^5$ л/(моль·см)) в высокоэнергетической области, что типично для $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов в ароматических соединениях (фенильные и нафтильные заместители в BINAP, пиразол). В спектре также проявляются малоинтенсивные широкие полосы в области 360–420 нм с меньшим молярным коэффициентом экстинкции ($\epsilon = 0,01 - 0,08 \times 10^5$ л/моль·см), которые можно отнести к переходам с переносом заряда. В спектре эмиссии комплекса **316** при комнатной температуре проявляется интенсивная бесструктурная полоса фосфоресценции (630 нм, $\tau = 5$ мкс). При 77 К происходит разделение полосы эмиссии на две составляющие (Рисунок 98). Одна из них (хвост около 660 нм, $\tau = 176$ мкс) может быть отнесена к наблюдаемой при 298 К полосе переноса заряда (M+P) на нафтильные заместители ((M+P)L^{Naph}ПЗ). Полосы в высокоэнергетической области (525, 560 и плечо при 610) типичны для лиганд-центрированной фосфоресценции ($\tau = 2600$ мкс) на бис-нафтильных производных.

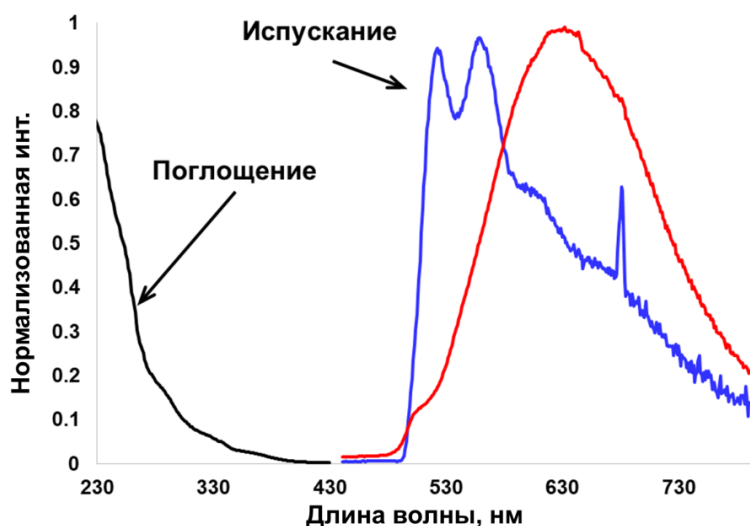


Рисунок 106. Спектр поглощения комплекса **316** в CH_2Cl_2 ($c=3 \cdot 10^{-5}$ М, черный) и нормализованный спектр эмиссии твердого образца при 298 К (красный) и 77К (синий).

Результаты TDDFT расчетов подтверждают основной канал возбуждения – перенос заряда металл-лиганд (Рисунок 107). Понижение температуры активирует триплетную эмиссию нафтильных заместителей, что достаточно типично для конденсированных ароматических систем.

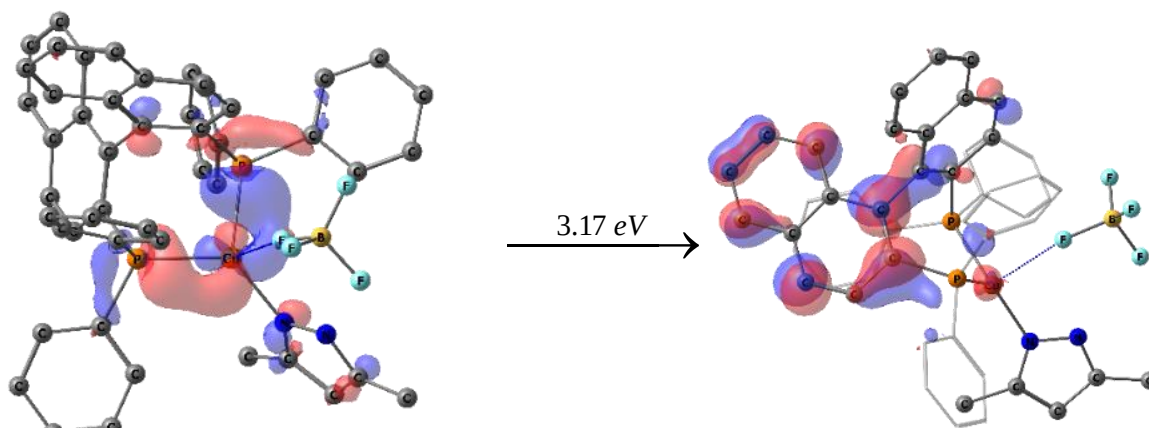


Рисунок 107. ВЗМО и НВМО в рамках метода NTO для перехода $S_0 \rightarrow S_1$ в комплексе **316**.

Таким образом, показано, что при образовании комплексов меди(I) с лигандами, способными проявлять эмиссию за счет дополнительной стабилизации при координации пиразола возможно получение новых комплексов, испускающих свет в широком спектральном диапазоне.

4.2 Циклические биядерные комплексы серебра(I) с производными бис(фосфино)метана и 3,5-диметил пиразолом.

Циклические биядерные комплексы металлов 11 группы с производными бис(фосфино)метана широко представлены в литературе. Основной интерес направлен на комплексы Cu(I), которые в зависимости от противоиона и дополнительно-координированного лиганда проявляют широкий спектр практических применений. Аналогичных комплексов серебра(I) описано значительно меньше, поэтому расширение библиотеки комплексов подобного типа и установление их свойств имеет значительный интерес. В рамках данного направления исследований было проведено изучение взаимодействия нитрата серебра(I) с бисфосфинами: бис(дифенилфосфино)метан (dppm) и бис(дициклогексилфосфино)метан (dcpm) в присутствии 3,5-диметилпиразола (HPz³).

Из реакционной смеси HPz³, AgNO₃ и dcpm в CH₂Cl₂ с последующим осаждением гексаном получен комплекс состава [Ag(dcpm)]₂(NO₃)₂ (**32a**), который не содержит пиразола. Добавление dcpm к раствору комплекса Ag(HPz³)(NO₃), полученного *in situ*, опять приводит только к комплексу **32a**. Это говорит о том, что стерический эффект объемных циклогексильных заместителей делает невозможной координацию пиразола к ионам серебра. Напротив, при введении в реакционную смесь AgNO₃ с 3,5-диметилпиразолом в CH₂Cl₂ менее стерически нагруженного бис(дифенилфосфино)метана происходит образование осадка, который растворим только в полярных растворителях (ацетонитрил, диметилсульфоксид). Согласно данным элементного анализа и спектру ЯМР ¹H полученный осадок соответствует комплексу состава [Ag(HPz³)(dppm)]₂(NO₃)₂ (**33a**). Интересно, что при кристаллизации этого комплекса из CH₃CN при низких температурах происходит потеря одной молекулы пиразола, в результате чего образуется смесь комплексов [Ag(HPz³)(dppm)]₂(NO₃)₂ (**33a**) и [Ag(dppm)]₂(HPz³)(NO₃)₂ (**34a**). В индивидуальном виде выделены только кристаллы **34a** путем медленной кристаллизации

из кипящего раствора ацетонитрила при постепенном охлаждении до комнатной температуры. Важно отметить, что отщепления второй молекулы 3,5-диметилпиразола не наблюдалось.

В кристалле **32a** наблюдается центральный восьмичленный цикл $\text{Ag}[\text{PCP}]_2$ в конформации кресло (Рисунок 109), в котором ионы $\text{Ag}(\text{I})$ демонстрируют тетрадентантную координацию за счет взаимодействия с двумя атомами фосфора (2.396 и 2.429 Å) и кислородом нитро-группы (2.558 Å), а так же соседним ионом металла (2.981 Å). Существует всего несколько примеров подобного типа центрального ядра $[\text{Ag}(\text{dcupm})]^{2+}$ с противоионами PF_6^- , CF_3SO_3^- [262] и CN^- [263]. Внутримолекулярное расстояние $\text{Ag}-\text{Ag}$ предполагает возможность электронного переноса.[264]

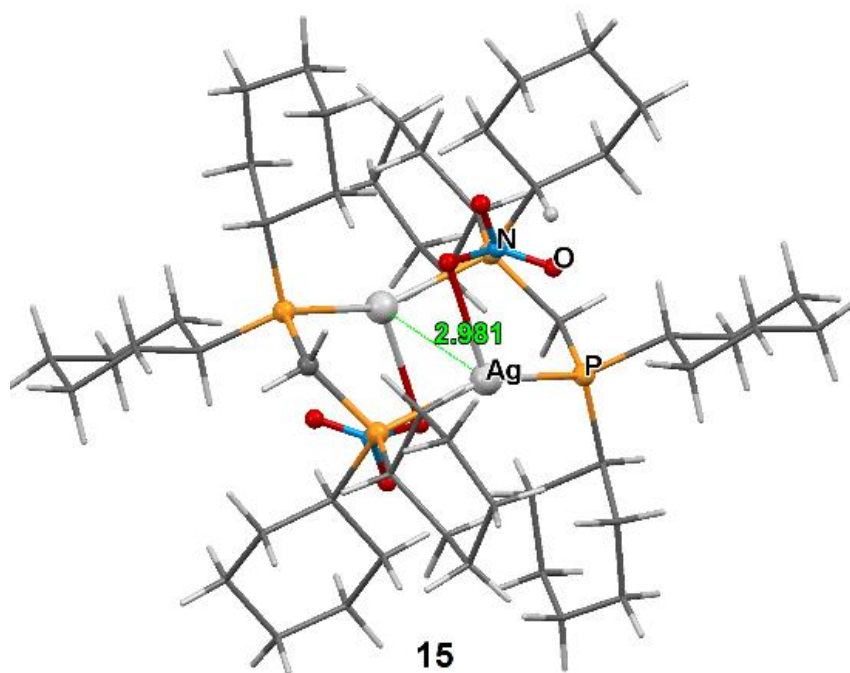


Рисунок 108. Кристаллическая структура **32a**.

Комплекс **34a** выделяется в виде крупных кристаллов наиболее подходящих для рентгеноструктурных исследований, но их количество незначительно. При этом наблюдается значительное количество мелкодисперсного осадка, соответствующего по составу комплексу **33a**, поэтому он был получен только в виде сокристалла с **34a**. Оба комплекса демонстрируют центральный восьмичленный цикл $\text{Ag}[\text{PCP}]_2$ в конформации

кресло. Внутримолекулярные расстояния Ag-Ag равны 3.218 и 3.520 Å в **33a** и **34a**, соответственно. Данные значения значительно выше, чем в комплексе нитрата серебра с *dprr* без дополнительных лигандов (3.090-3.110 Å).[243, 265]

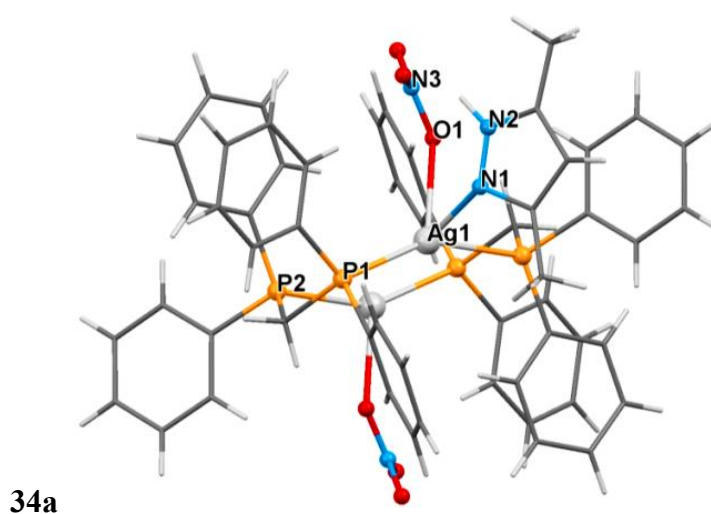
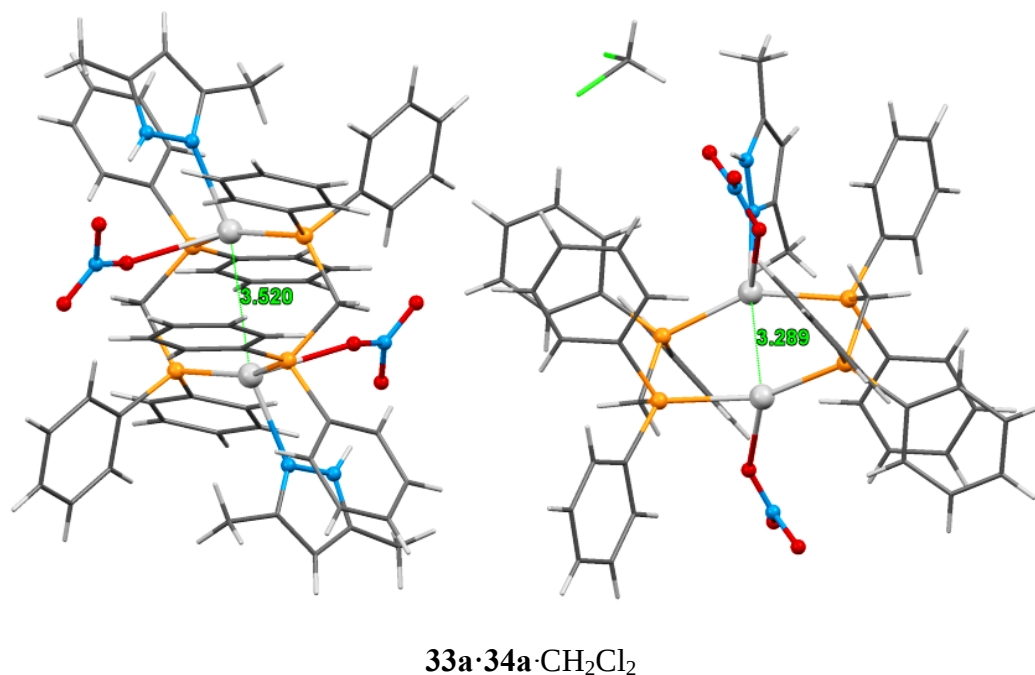


Рисунок 109. Кристаллические структуры сокристалла **33a·34a·CH₂Cl₂** и **34a**.

Исследования электронных спектров поглощения и фотолюминесценции были выполнены для комплексов **32a** и **33a**, а теоретические исследования были проведены для всех возможных типов комплексов. Для комплексов **32a** и **33a** TD-DFT расчеты были проведены с учетом их локальной C_i симметрии. Центр инверсии приводит к наличию

запрещенных A_g и разрешенных по симметрии A_u переходов. Далее обсуждаются только разрешенные по симметрии A_u переходы. Уровень S_1 в **32a** (4.18 эВ, 247 нм) соответствует лиганд-центрированным переходам на нитрат-анионе ($ЛЦ^{NO_3}$) с незначительным вкладом ионов Ag. Значение силы осциллятора f , равное 0,0002, показывает, что этот канал возбуждения неэффективен (темное состояние). Напротив, второй синглетный переход (5.01 эВ, $f = 0,1853$) имеет металл-центрированную (МЦ) природу возбужденного состояния (Рисунок 110). В данном случае возбужденный электрон покидает σ -связывающую орбиталь Ag-P (вклад Ag - 40 % и P - 36 %) и локализуется на внутримолекулярной связи Ag-Ag, образованной вакантными $5p_z$ -орбиталями катионов серебра. Вертикальные энергии возбуждения для трех нижних триплетных состояний (T_1 - T_3) равны 3.70, 4.30 и 4.60 эВ (334, 287 и 269 нм), соответственно. Состояния T_1 и T_2 относятся к лиганд-центрированным переходам на нитрат-анионе ($ЛЦ^{NO_3}$), а участие серебра и лиганда $d_{\sigma pm}$ проявляется только в состоянии T_3 . Таким образом, высокое значение силы осциллятора указывает на высокую вероятность возбуждения **32a** непосредственно в состояние S_2 , интеркомбинационной конверсии $S_2 \rightarrow T_3$, с последующим триплетным испусканием из состояния T_3 , что хорошо согласуется со спектральным поведением (см. ниже Рисунок 113 и Рисунок 114).

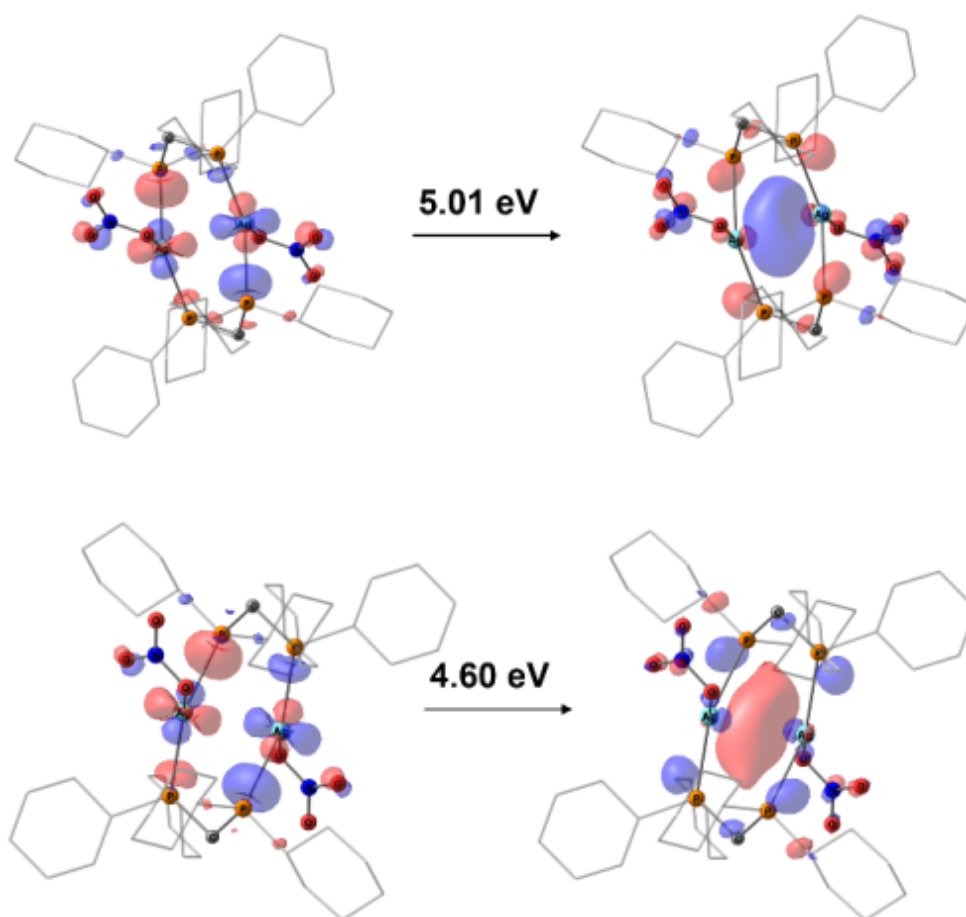


Рисунок 110. ВЗМО (слева) и НВМО (справа) в рамках метода NTO для переходов $S_0 \rightarrow S_2$ (сверху) и $S_0 \rightarrow T_3$ (снизу) в комплексе **32a**.

Картина возбуждения комплекса **33a** значительно отличается от наблюдаемой для $[\text{Ag}(\text{dcpm})]_2(\text{NO}_3)_2$ (**32a**). Уровень S_1 (4.16 эВ, 298 нм, $f = 0,2354$; Рисунок 111) демонстрирует сопоставимым вклад металлов (35%) и атомов фосфора (от dppm , 33%) с вкладом от HPz^3 (10%) в ВЗМО. В данном случае возбужденный электрон расположен в основном на арильных заместителях dppm лиганда (64%), что указывает на наличие перенос заряда в данном переходе, а природу возбужденного состояния можно сформулировать как переносу заряда с $(\text{Ag}^+ + \text{P}^{\text{dppm}} + \text{N}^{\text{Pz}}) \rightarrow \text{Ph}^{\text{dppm}}$. Наблюдается наличие электронной плотности между ионами серебра, но их вклад в возбужденное состояние падает в три раза по сравнению с S_2 комплекса **32a**. Полученные данные демонстрируют роль 3,5-диметилпиразола в электронных переходах, индуцированных металлом. Четыре нижних триплетных состояния для **32a** имеют лиганд-центрированный характер ($^3\text{ЛЦ}$) на

фенильных заместителей, в то время как T_5 локализован на нитрат-анионах (${}^3\text{ЛЦ}^{\text{NO}_3}$). Только T_6 (4.02 эВ, 308 нм) демонстрирует переноса заряда металл-лиганд, схожее с S_1 (Рисунок 111). Аналогичное поведение наблюдалось для биядерных пиразолатных комплексов серебра с PCu_3 и PPh_3 лигандами (см выше комплексы **21a**, **22a**).

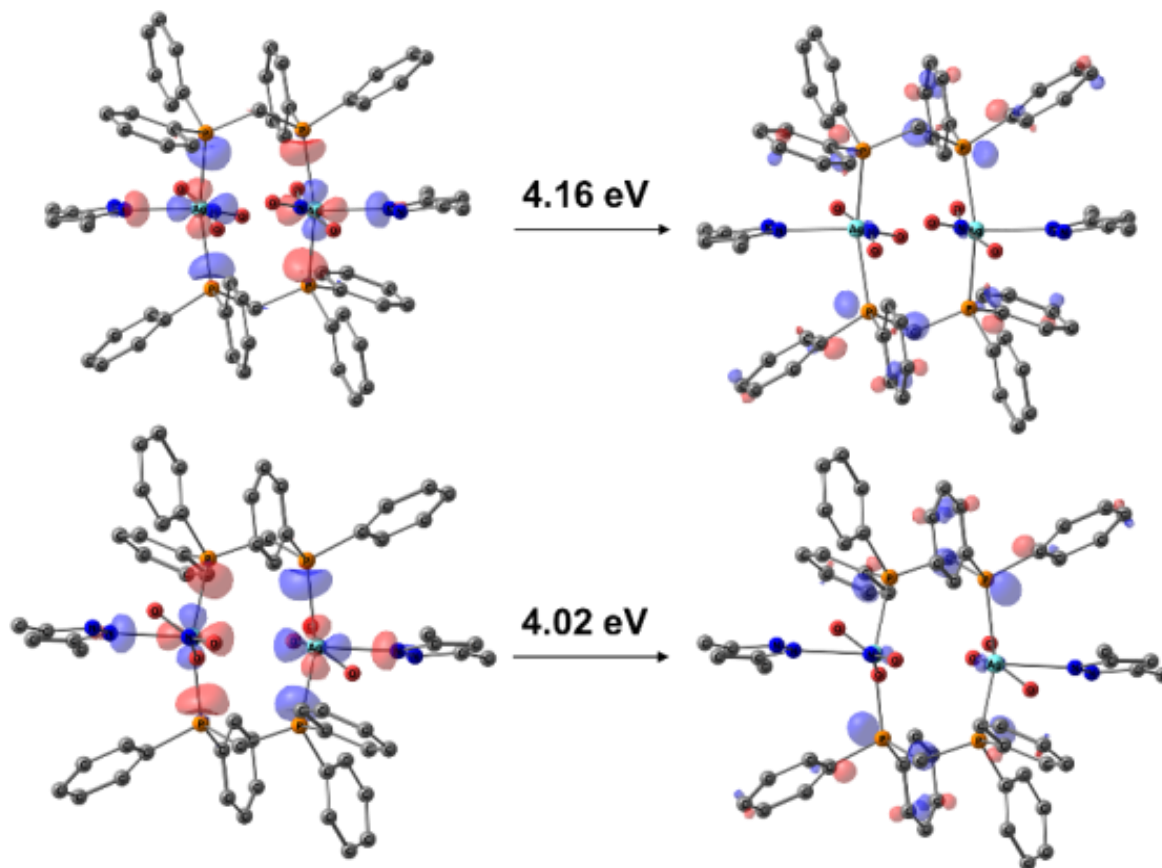


Рисунок 111. ВЗМО (слева) и НВМО (справа) в рамках метода NTO для переходов $S_0 \rightarrow S_1$ (сверху) и $S_0 \rightarrow T_6$ (снизу) в комплексе **33a**.

В комплексе **34a** отсутствует центр инверсии, что исключает запрещенные по симметрии состояния. TD-DFT анализ возбуждённых состояний демонстрирует поведение, практически аналогичное наблюдаемому для **33a**, за исключением удвоения числа соответствующих электронных переходов. Электронные переходы $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_2$ имеют смешанный характер переноса заряда ($\text{Ag}^+ + \text{P}^{\text{dppm}} + \text{N}^{\text{Pz}} \rightarrow \text{Ph}^{\text{dppm}} \rightarrow \text{Ph}^{\text{dppm}}$) и лиганд-центрированных переходов на нитрат-анионе (ЛЦ^{NO_3}) с близкими энергиями и величиной осциллятора (4.11 эВ, 301 нм, $f = 0,0994$ для S_1 и 4.17 эВ, 297 нм, $f = 0,1605$ для S_2) (Рисунок 112). Отсутствие симметрии приводит к неэквивалентности фрагментов,

поэтому T_1 - T_8 и T_9 - T_{10} относятся к $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам в фенильных заместителях и нитрат-анионах, соответственно. Только в T_{11} и T_{12} наблюдаются переходы с переносом заряда металл-лиганд. Участие в синглетных состояниях LC^{NO_3} переходов обеспечивает низкое сходство с состояниями T_1 - T_{10} . Поэтому возбуждение в состояния S_1 - S_2 должно приводить к интеркомбинационной конверсии в высокоэнергетические триплетные состояния T_{11} - T_{12} . Вероятно далее будет происходить внутренняя конверсия в более низкие 3LC -состояния фенильных заместителей *drpm* лиганда. Как уже неоднократно говорилось, данные состояния имеют тенденцию к безызлучательной релаксации при комнатной температуре, но могут фосфоресцировать при 77 К.

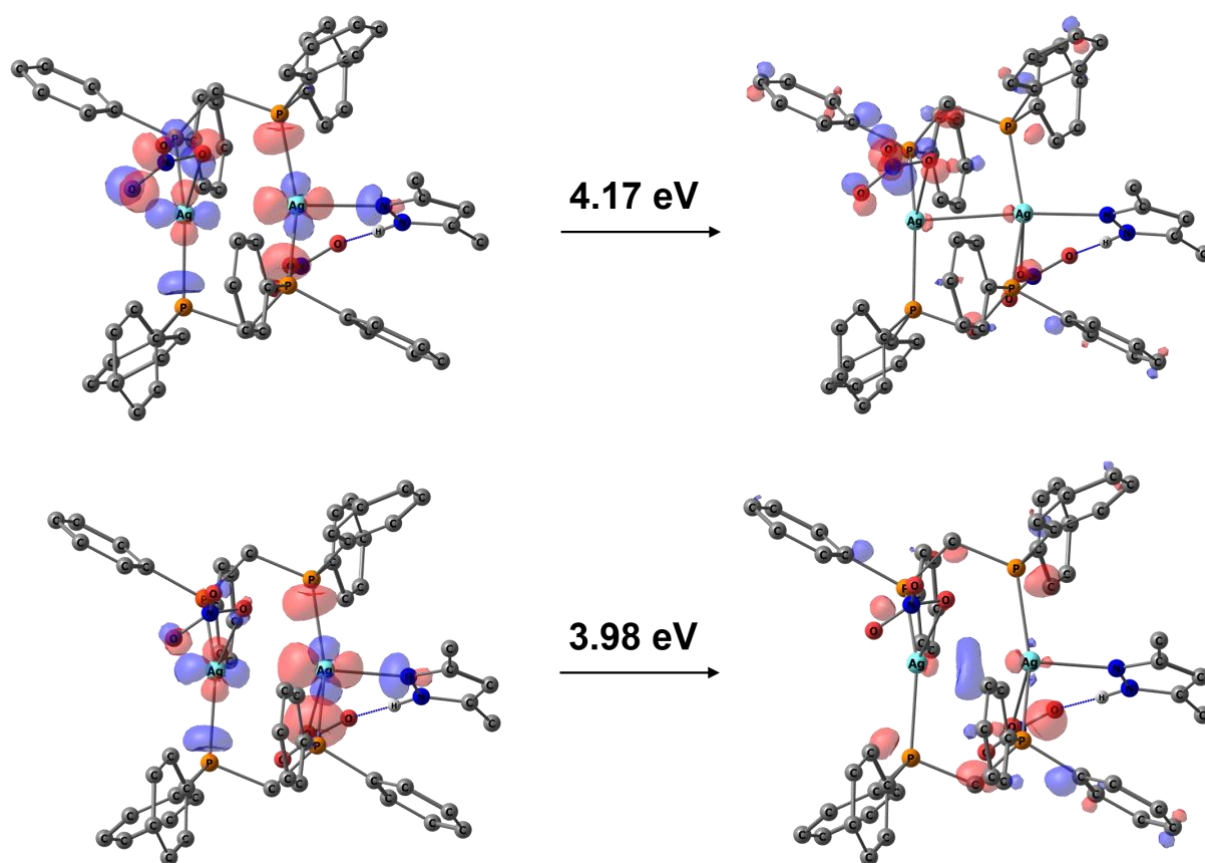


Рисунок 112. ВЗМО и НВМО в рамках метода NTO для переходов $S_0 \rightarrow S_1$ (сверху) и $S_0 \rightarrow T_6$ (снизу) в комплексе **34a**.

В УФ-вид спектре комплекса **32a** в CH_2Cl_2 наблюдается интенсивная полоса поглощения при 267 нм ($\epsilon = 1.3 \cdot 10^4$ л/(моль·см)), которая относится металл-центрированному переходу (МЦ) за счет внутримолекулярных взаимодействий Ag(I)-

Ag(I). Наличие нитрат-аниона в комплексе приводит к малоинтенсивному хвосту около 300 нм, что коррелирует со спектром свободного нитрата серебра. В спектре поглощения **33a** наблюдается широкая интенсивная полоса при 288 нм ($\epsilon = 1.28 \cdot 10^4$ л/(моль·см)) с хвостом около 335 нм, который можно отнести к переходам с переносом заряда (МЛПЗ или ЛЛПЗ). Также в области высоких энергий (<280 нм) наблюдаются неразрешенные полосы с вкладом нескольких полос близких энергий, которые можно отнести к $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам в фенильных заместителях и пиразольных лигандах.

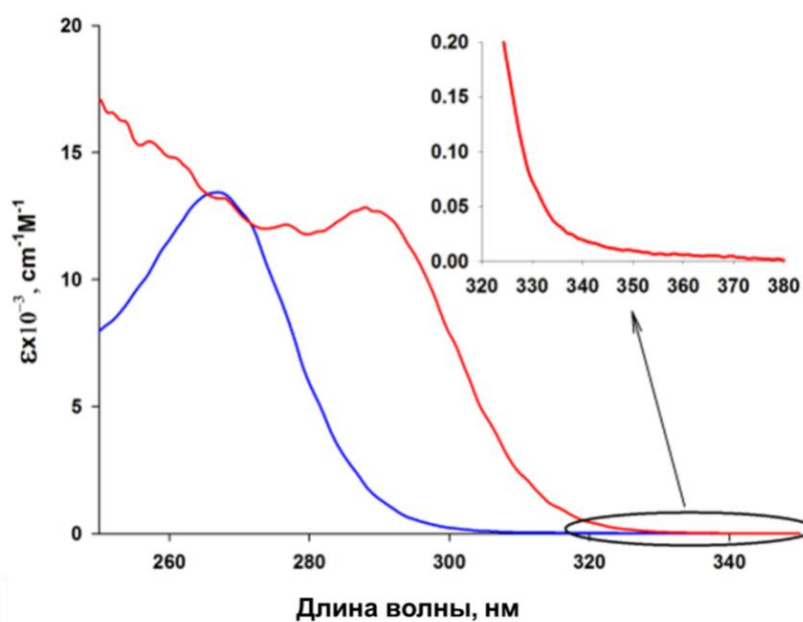


Рисунок 113. Спектры поглощения комплексов **32a** (синий) и **33a** (красный) в растворе CH_2Cl_2 .

Фотолюминесценцию комплексов **32a** и **33a** изучали в растворе CH_2Cl_2 и твердом состоянии (Рисунок 114). В спектре испускания комплекса **32a** в растворе при 298 К наблюдаются две полосы при 370 и 390 нм, которые можно отнести к возбужденным состояниям металл-центрированной природы (МЦ). Полосы эмиссии **32a** в твердом состоянии находятся в том же положении. Понижение температуры приводит к незначительному перераспределению интенсивностей полос твердого образца. Кривые затухания фосфоресценции в растворе при 298 К и в твердом состоянии при 298 К и 77 К описываются только биэкспоненциальной функцией. В растворе при 298 К времена жизни

составляют 1 и 10 мкс, а в твердом состоянии времена жизни практически не зависят от температуры и равны около 2 и 16 мкс. Полученные данные доказывают схожесть фотолюминесценции комплекса **32a** в растворе и твердом состоянии. В спектре эмиссии комплекса **33a** при 298 К в растворе ацетонитрила наблюдаются полосы при 365 и 410 нм, а в твердом состоянии бесструктурная полоса при 380 нм. Интересно, что при 77 К наблюдается новая интенсивная полоса при 440 нм ($\tau = 37$ мкс). На основании результатов расчетов, испускание при 298 К можно отнести к релаксации системы из T_{11-12} состояний $((M+P+N)L^{dppm}PZ)$. Понижение температуры приводит к стабилизации триплетных состояний ЛЦ^{Ph} природы, и эти каналы оказывают основное влияние на эмиссию **33a** при 77 К.

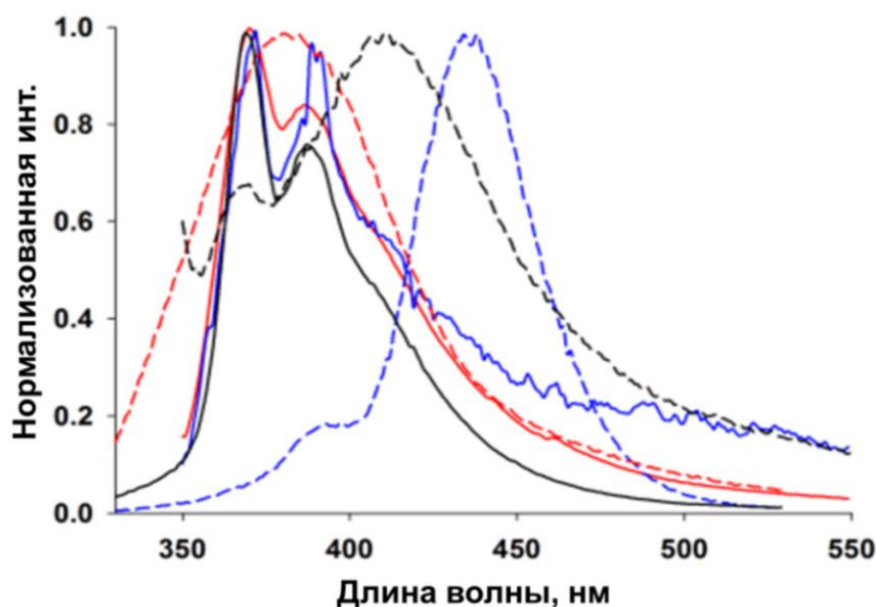


Рисунок 114. Спектры нормализованной эмиссии комплексов **32a** (сплошная линия) и **33a** (пунктирная линия) в растворе (черный), в твердом состоянии при 298 К (красный) и 77 К (синий).

Таким образом, показано, что объемные циклогексильные заместители препятствуют дополнительной координации лигандов к атомам серебра в комплексе **32a**, что приводит к укороченным расстояниям металл-металл. Координация пиразола

приводит к удлинению расстояния Ag-Ag в комплексах **32a** и **33a**. Все соединения проявляют фосфоресценцию в твердом состоянии. В случае **34a** природа возбужденного состояния определена как металл-центрированная за счет локализации возбужденного электрона на внутримолекулярной связи металл-металл. Напротив, эмиссия пиразолсодержащего комплекса **33a** обусловлена переносом заряда с металла с вкладом фосфора и азота на бисфосфиновый лиганд.

4.3 Производные 1*H*-пиразолилпиридинов в смешаннолигандных (N[^]N)(P[^]P) комплексах меди(I). Влияние стерических факторов на фотолюминесценцию.

Описанные в литературе мооядерные комплексы меди(I) с производными пиразолил-пиридина ограничены рядом примеров. Лиганд варьировался за счет заместителя в пиразольном фрагменте, а в качестве вспомогательного лиганда использовался бис(2-дифенилфосфинофенил)эфир (DPEphos). Нами были получены новые комплексы меди(I) (35-39) с 2-(5-фенил-1*H*-пиразол-3-ил)пиридином (HPz⁷) и рядом коммерчески доступных хелатирующих бисфосфинов и монодентантным PPh₃ (Схема 27)

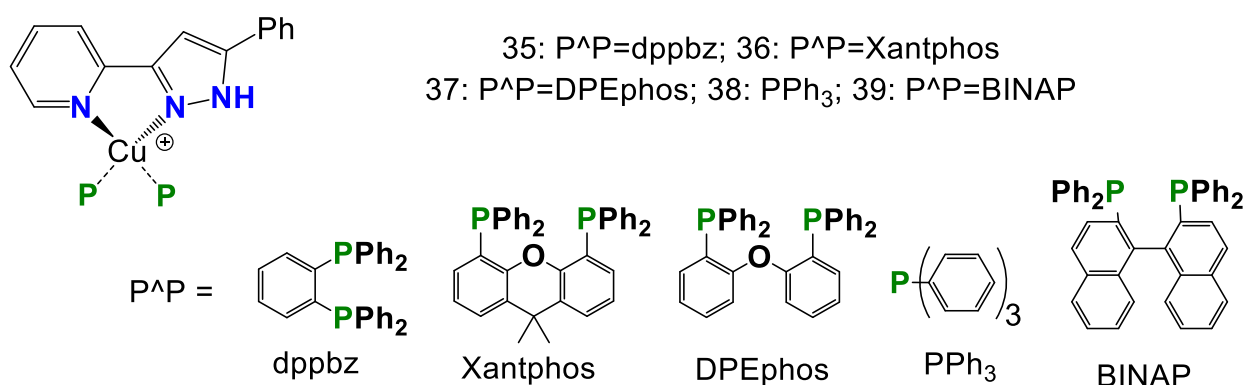


Схема 27. Структурная формула комплексов пиразол-пиридинов с медью(I) и фосфорсодержащими лигандами.

В твердом состоянии комплексы имеют близкие структуры: уплощенное строение пиразолил-пиридинового лиганда, тетраэдрическое окружение меди и наличие

водородной связи $\text{NH}\cdots\text{F}$ с противоионом BF_4 (1.939–2.039 Å) которая стабилизирует структуру комплекса. В зависимости от фосфинового лиганда самая короткая связь $\text{Cu}-\text{N}$ варьируется от 2.001 Å в комплексе **35** до 2.119 Å в комплексе **37**. В отличие от этого, длины связей $\text{Cu}-\text{P}$ практически не зависят от типа фосфина (2.232 – 2.270 Å). Величины углов $\text{P}-\text{Cu}-\text{P}$ определяются «углом укуса» фосфинового лиганда и составляют 91.43°–115.08, что приводит к различным искажениям тетраэдрического окружения иона меди.

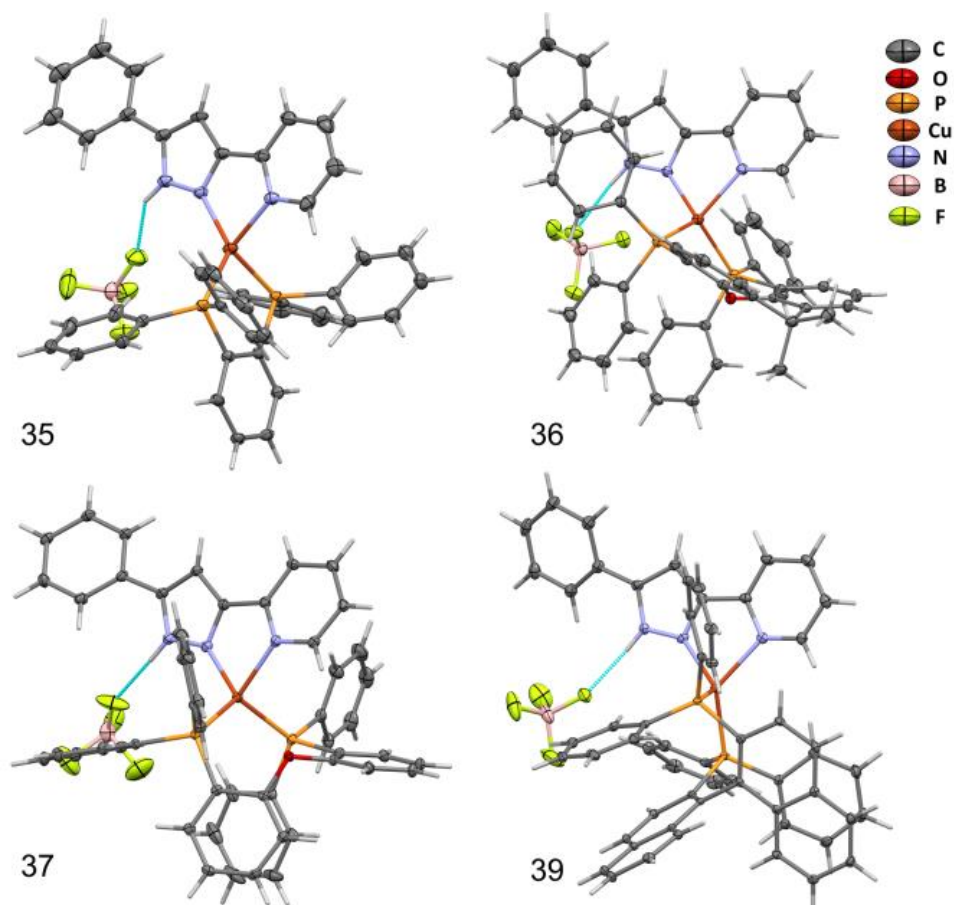


Рисунок 115. Кристаллические структуры комплексов **35-37** и **39**.

В УФ-вид спектрах поглощения комплексов **35-39** в растворе 1,2-дихлорэтана наблюдаются несколько интенсивных полос в коротковолновой области (<300 нм) соответствующих $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам в пиридин-пиразольных и фосфиновых (ароматические заместители) лигандах (Рисунок 116А, Таблица 12). Хелатирующий $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ лиганд имеет более протяженную π -систему, чем ароматические заместители $\text{P}^{\wedge}\text{P}$

лигандов, поэтому высокоэнергетические полосы (< 270 нм) относятся к лиганд-центрированным переходам в бисфосфинах, тогда полосы в области с меньшей энергией соответствуют переходам в пиридин-пиазоле. Неинтенсивные широкие полосы поглощения в области более длинных волн (> 350 нм) относятся к переносу заряда от иона меди к N^N лиганду.[97, 243, 247-253] В спектре эмиссии комплексов **35-38** в растворе 1,2-дихлорэтана наблюдаются бесструктурные широкие полосы с максимумом в области 575-610 нм (Рисунок 116Б, Таблица 12). Время жизни люминесценции бескислородных растворов комплексов **35-38** достаточно близко друг-другу и лежит в диапазоне 8-10 мкс. Интенсивность люминесценции падает практически до нуля при продувке воздухом, что указывает на фосфоресценцию или замедленную флуоресценцию. [119, 249, 256] С другой стороны, близкие значения времени затухания предполагают отсутствие существенной разницы в путях релаксации, таких как колебательная. Такое поведение предполагает влияние фосфинового лиганда на испускание комплексов в растворе только с точки зрения различной донорной способности, т.к. геометрии комплексов становятся достаточно близкими. Интересно, что в случае комплекса **39** в растворе максимум эмиссии наблюдается в области более высоких энергий (495 нм, Рисунок 116). Наблюдаемое испускание так же может быть отнесено к переносу заряда, а не лиганд-центрированной фосфоресценции биснафтильных заместителей. Более того, время жизни эмиссии комплекса **39** равно 2 нс, что говорит о флуоресценции. Различие в эмиссионном поведении может быть объяснено различием в геометрии возбужденных состояний различных фосфинов (см. ниже). Квантовый выход фотолюминесценции комплексов **35-38** в растворе в атмосфере азота близок к нулю ($< 0,1\%$), а в присутствии воздуха полосы эмиссии практически не детектируемы. Напротив, КВ для комплекса **39**, составляет 1,7%, и значение не чувствительно к кислороду воздуха, что дополнительно доказывает флуоресцентную природу наблюдаемого испускания.

В спектре эмиссии комплексов **35-38** в твердом состоянии наблюдается бесструктурная полоса, типичная для переноса заряд, а положение максимума незначительно зависит от координированного фосфинового лиганда (Рисунок 117В, Таблица 12). Понижение температуры приводит к смещению максимумов испускания в красную область и значительному увеличению времен жизни, что свидетельствует о наличии термически активированной замедленной флуоресценции при 298 К. В случае комплекса **39** наблюдается структурированная полоса, типичная для $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов на конденсированной системе биснафтильного фрагмента, аналогично наблюдаемой для комплекса **316** при 77 К (Таблица 12). Установлено, что эффективность фотолюминесценции комплексов **35-38** (проявляющих МЛПЗ переходы) в твердом состоянии существенно зависит от координированного фосфина. Самое высокое значение квантового выхода установлено для комплекса **36** со стерически нагруженным и структурно жестким лигандом Xantphos (78%). Для комплексов **35** и **37** значения КВ сопоставимы и составляют 23% и 28%, соответственно. Комплекс **38** с PPh_3 имеет самый низкий квантовый выход 5%. Полученные данные демонстрируют, что на фотофизическое поведение, а особенно квантовый выход фотолюминесценции комплексов меди(I) с пиризолил-пиридином влияют стерические эффекты лигандов.

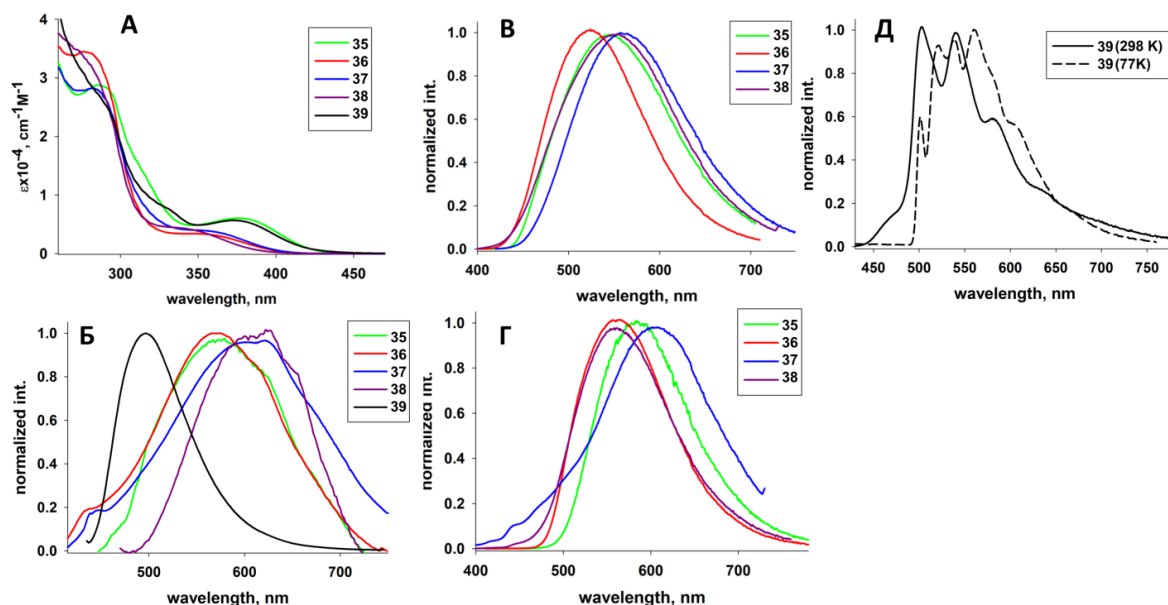


Рисунок 116. Спектры поглощения в УФ-видимой области (А) и спектры испускания комплексов 35-39 в растворе 1,2-дихлорэтана (Б). Спектры испускания твердых образцов 35-38 при 298 К (В) и 77 К (Г). Спектры испускания 39 в твердом состоянии при 298 К и 77 К (Д).

Таблица 12. Фотофизические параметры для комплексов 35-39 в растворе и твердом состоянии.

	Раствор		Твердое состояние				$\Phi_{\text{эм}}^{298}$, %
	$\lambda_{\text{макс}} (\epsilon \cdot 10^{-4}, \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$, нм	$\lambda_{\text{эм}} (\lambda^{\text{возб}})$, нм	$\lambda_{\text{эм}} (\lambda^{\text{возб}})$, нм, 298 К	τ^{298} , нс	$\lambda_{\text{эм}} (\lambda^{\text{возб}})$, нм, 77 К	τ^{77} , нс	
1	287 (2.86); 315 (1.33); 378 (0.59)	574 (420)	545 (420)	19.4±0.2	585 (410)	404±4	23
2	278 (3.43); 349 (0.35)	580 (385)	522 (370)	66.2±0.6	561(370)	252±2	78
3	280 (2.8);353 (0.41)	605 (385)	559 (370)	22.7±0.1	610 (370)	186±1	28
4	267 (3.6); 340 (0.44)	610 (385)	540 (370)	28.9±0.5	548 (370)	132±1	5
5	287 (2.73); 328 (0.78); 373 (0.60)	495 (430)	ЛЦ полосы *	118±1	LC bands ^a	4456±34	1

*ЛЦ полосы в 5 при 298 К ($\lambda^{\text{возб}} = 410$ нм): 501, 538, 576, 642 нм; при 77 К ($\lambda^{\text{возб}} = 410$ нм): 502, 518, 532, 557, 579, 596, 659 нм.

По данным TD-DFT эмиссия 35-38 обусловлена переносом заряда металл-лиганд (Рисунок 117).

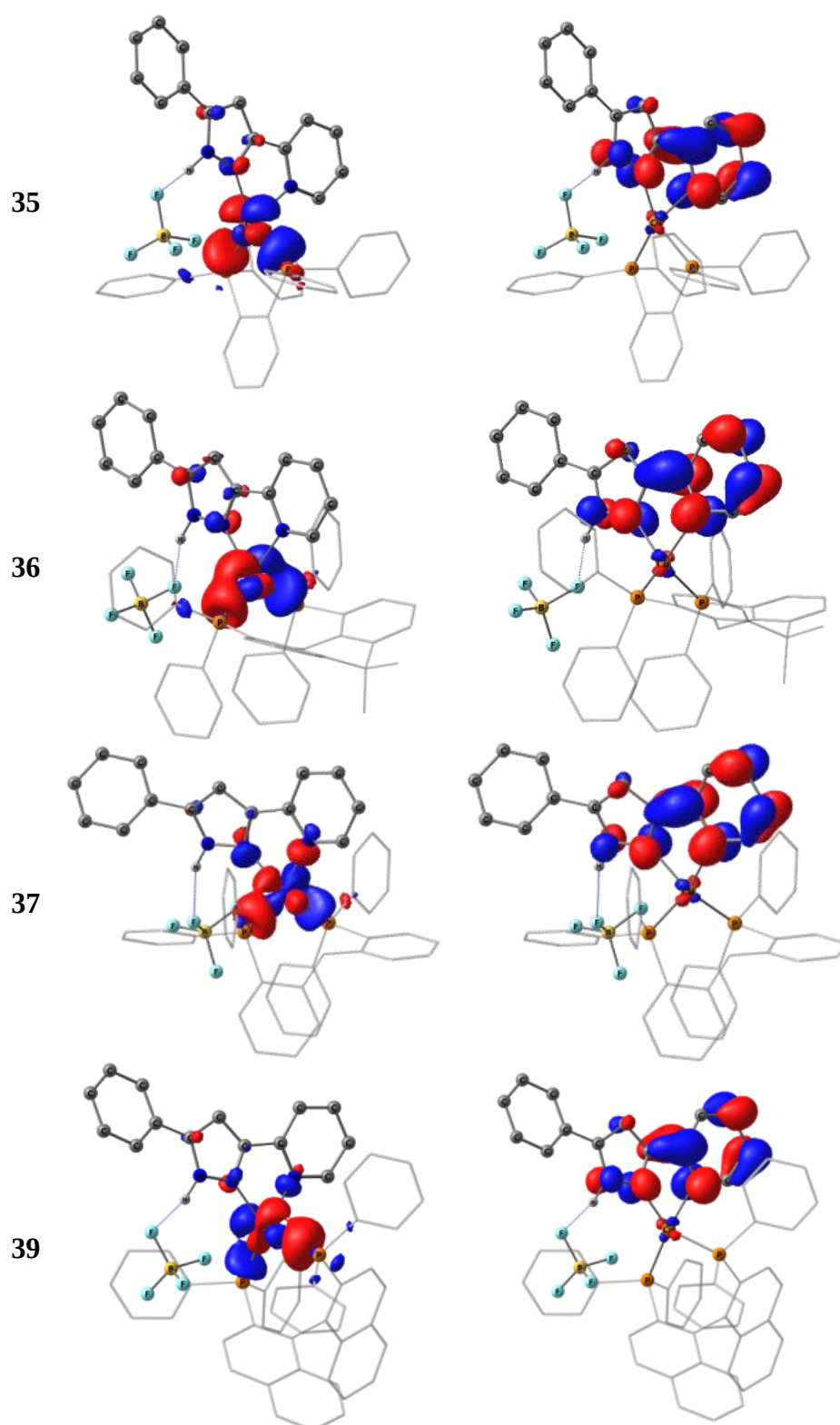


Рисунок 117. ВЗМО (слева) и НВМО (справа) по методу NTO для $S_0 \rightarrow S_1$ переходов комплексов 35-37, 39.

На основании полученных результатов можно предположить, что фотофизические свойства, особенно квантовый выход фотолюминесценции, комплексов меди(I) с

пиридин-пиразолами и фосфинами зависят от стерических эффектов лигандов и общей структурной жесткости комплекса, а не от донорной способности лигандов. Для подтверждения нашей гипотезы мы проанализировали скрытый объем вокруг ионов меди в комплексах **35-37** и сравнили его с литературным комплексом $[\text{Pz}^{\text{Me}}\text{PyCu}(\text{DPEPhos})]\text{BF}_4$, который содержит метильный заместитель в пиридиновом фрагменте Py и демонстрирует высокий квантовый выход (71 %). <Huang, 2021 #6299>

Ориентация молекулы для расчета представлена на Рисунок 118А. Комплекс **35** с лигандом *dppbz* имеет довольно большое значение свободного объема - 18.2%. Переход к DPEPhos позволяет снизить это значение до 11.5%. Комплекс **36** с лигандом Xantphos, обладающий наибольшим значением квантового выхода, имеет наименьшее значение свободного объема равное 11.0%. В случае литературного $[\text{Pz}^{\text{Me}}\text{PyCu}(\text{DPEPhos})]\text{BF}_4$ этот параметр составляет 9,6% (Рисунок 118Б). Интересно, что в отличие от комплексов, содержащих *dppbz* или DPEPhos, которые обладают свободным объемом со стороны противоиона BF_4^- , в комплексе **37** с лигандом Xantphos большая часть свободного объема расположена вблизи пиридиновой части дииминового лиганда.

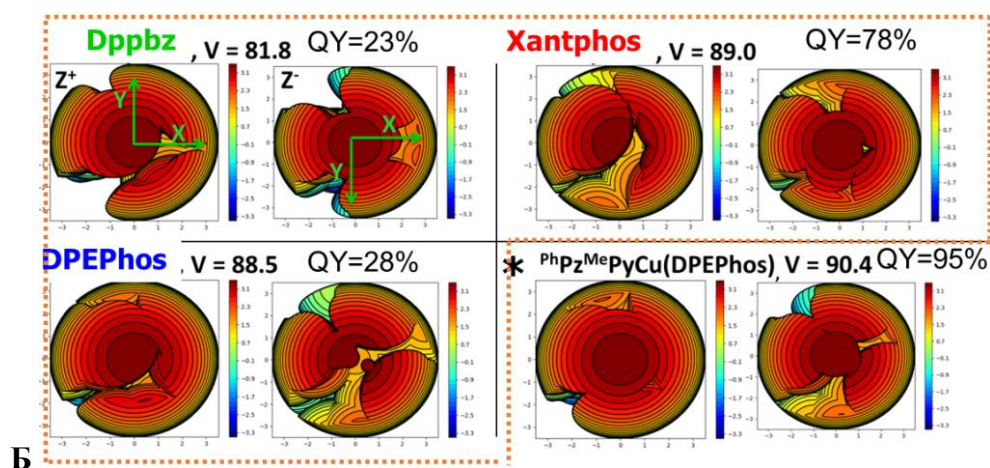
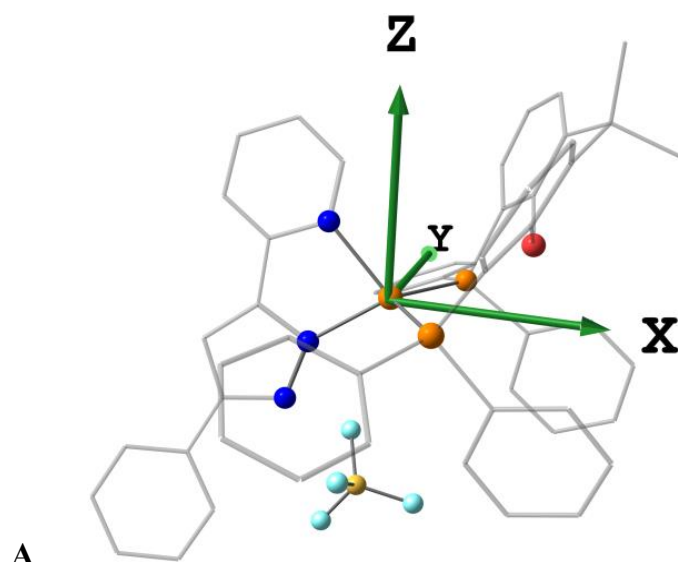


Рисунок 118. Направление осей принятое относительно геометрии комплексов (A) и представление скрытого объема согласно предложенной системе координат для комплексов 35-37 и литературного $^{Ph}Pz^{Me}PyCu(DPEPhos)$ (Б).

Полученные данные свидетельствуют о том, что стерическая нагрузка ионов меди приводит к выгодной стабилизации возбужденных состояний и повышению эффективности фотолюминесценции, а донорная способность лигандов в основном оказывает влияние на положение максимума эмиссии. Можно предложить два основных пути модификации лиганда - стерическая нагрузка в *o*-положении пиридина должна принести дополнительную выгоду для комплексов, содержащих Xantphos. В то же время традиционное N-замещение пиразола должно эффективно экранировать атомы металла, что будет выгодно для комплексов с DPEPhos.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

7.1 Оборудование

ИК-спектральные исследования проводились на Фурье-спектрометрах “Nicolet 6700” и Shimadzu IRPrestige-21. Спектры соединений измерялись в твердом состоянии в таблетках KBr и в растворе в кюветах CaF₂ ($d = 0.4 - 4$ мм). Спектры ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ³¹P регистрировали на спектрометрах «Bruker Avance300» (300 МГц), «Bruker Avance-400» (400 МГц), Bruker Avance-III-500 (снабженном криодатчиком «Prodigy», 500 МГц) и «Bruker Avance-600» (600 МГц). Температурный контроллер Bruker BVT-3000, погрешность измерений 1К. Данные рентгеноструктурного анализа монокристалла комплексов получены на дифрактометрах Bruker SMART APEX II (графитовое монохроматизированное Mo-Kα излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, метод ω -сканирования) и Rigaku «XtaLAB Synergy» с использованием источника монохроматического излучения (CuKα-излучение, $\lambda = 1,54184$). Спектры фотолюминесценции и возбуждения комплексов в твердом состоянии и растворах при 298 К и 77 К были зарегистрированы с помощью спектрофлуориметров FluoroMax 4 и FluoroLog 3 фирмы Horiba. Для охлаждения образцов в диапазоне температур 295-77 К использовался гелий-азотный оптический криостат optCryo 105-40 с системой контроля температуры. Спектры эмиссии и времен жизни комплексов в широком температурном диапазоне измеряли с помощью импульсного лазера DTL-375QT ($\lambda = 355$ нм, длительность импульса 5 нс), базового импульсного лазера TESH-263 ($\lambda = 263$ нм, частота 10-1000 Гц). Абсолютные квантовые выходы фотолюминесценции были определены для кристаллических образцов с помощью спектрофлуориметра FluoroLog 3 с интегрирующей сферой Quanta-Phi. Элементный анализ всех полученных соединений был выполнен в Лаборатории элементного анализа ИНЭОС РАН.

7.2 Квантовохимические расчеты.

Расчеты проводились с помощью программных пакетов Gaussian09 [266], ADF2014 [267] ORCA [268, 269] с привлечением теории функционала плотности (DFT) с различными функционалами (B3LYP [270, 271], CAM-B3LYP [272] M06 [273], PBE0 [274] и ω B97XD/ ω B97X-D3 [275]) и гамильтонианом ZORA. Применялись базисные наборы SVP/TZVP [276] или -SVP/TZVP [277]. Для атомов серебра также применялся сегментированный релятивистский базис SARC-ZORA-TZVPP.[277]. Электронные переходы были рассчитаны с использованием метода TD-DFT, на том же уровне теории, в приближении Тамма-Данкова (Tamm-Dankoff). При необходимости проводилась оптимизация геометрии возбужденных состояний на выбранном уровне теории. Детальному анализу подвергались до 20 синглетных и триплетных возбуждений с наименьшей энергией. Для них был проведен анализ переноса электрона при возбуждении с использованием программного пакета Multiwfn 3.8 [278] по методам электрон-дырка[279] или естественных орбиталей (NTO) [280]. Константы спин-орбитального взаимодействия рассчитывались в ORCA методом SOMF(1X) [281]. Анализ скрытого объема проводился с помощью программы SAMBVCA 2.1. [282] QTAIM анализ проводился для рассчитанной DFT волновой функции пакетами AIMALL [283] и Multiwfn 3.8. [278]

7.3 Материалы и реагенты

Все реагенты были получены из коммерческих источников и не подвергались дополнительной очистке, если не указано другое. Все используемые в работе растворители были абсолютированы над соответствующими осушительными агентами и перегнаны непосредственно перед работой в атмосфере аргона. ЦПК меди и серебра (**1a-1g**) синтезировали по опубликованной методике.[224] Рутениевые сэндвичевые комплексы **2-4**, [284, 285] изокумарины **11** и **12**, [286] пентафосаферроцен **16** [287] были

синтезированы в Лаборатории пи-комплексов переходных металлов ИНЭОС РАН по известным методикам. 3-ферроценил-5-(трифторметил)-1Н-пиразол был синтезирован в Лаборатории механизмов реакций ИНЭОС РАН.

7.4. Получение монокристаллов межмолекулярных комплексов.

Кристаллы комплексов 2а и 3б были получены из эквимольных смесей соответствующих ЦПК (0.0107 ммоль) и рутеноценов в растворе CH_2Cl_2 /гексан ($v/v=1:1$) при медленном упаривании растворителя при 5°C .

Кристаллы комплекса 4а были получены при стоянии эквимольной смеси **1а** (0.0107 ммоль) и **4** в толуоле, помещённого в пары гексана при 25°C .

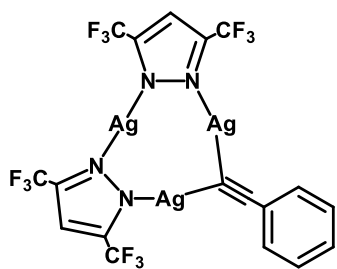
Кристаллы комплексов 5а-8а были получены при кристаллизации из эквимольной смеси $[\text{AgPz}^1]_3$ (0.0107 ммоль) и соответствующего производного 2,2'-бифенила в растворе CH_2Cl_2 /гексан ($v/v=1:1.2$) при медленном испарении растворителя при 25°C . Кристаллы комплекса были дополнительно выбраны визуально при облучении УФ светом ($\lambda=254$ нм).

Кристаллы комплексов 9б и 10б были получены из эквимольной смеси $[\text{CuPz}^1]_3$ (0.025 ммоль) и соответствующего алкина в растворе CH_2Cl_2 /гексан ($v/v=1:1$) при медленном испарении растворителя при 5°C .

Кристаллы изокумарина 11 и комплексов 11а, 12а были получены из насыщенного раствора в смеси $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($v/v=1:1$) при стоянии при -18°C .

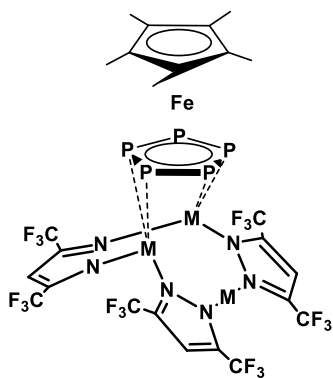
Кристаллы комплексов 13а, 14а, 15а были получены из эквимольной смеси $[\text{AgPz}^1]_3$ (0.0107 ммоль) и соответствующего халкона в растворе CCl_4 при -5°C . Для защиты от света колба была обернута алюминиевой фольгой.

7.5 Методики синтеза и характеристики комплексов.



9a. Бесцветные кристаллы. Выход: 35.3 мг (68%). Раствор $[\text{AgPz}^1]_3$ (0.0625 ммоль, 58.3 мг) и 3 эквивалента фенилацетилена **9** (0.1875 ммоль, 20.6 мкл) перемешивали в CH_2Cl_2 (2 мл) в течение ночи при комнатной температуре.

Для защиты от света колба была обернута алюминиевой фольгой. Полученный взвешенный осадок отфильтровали, промыли CH_2Cl_2 (2 мл), гексаном (3 мл). Продукт сушили под вакуумом масляного насоса при 40° С. ЯМР ^1H (500 МГц, C_6D_6 , м.д.): δ = 6.55 (с, 2H, CH^{Pz}); 6.77 (уш. с, 3H, *m*- и *n*-H в Ph); 7.29 (уш. с, 2H, *o*-H в Ph). ЯМР ^{19}F (470 МГц, C_6D_6 , м.д.): δ = – 60.73 (CF_3^{Pz}). ЯМР ^{13}C (125 МГц, C_6D_6 , м.д.): δ = 102.7, 119.95 ($\text{PhC}\equiv\text{C}^-$), 120.9 (к, $J_{\text{C-F}}^1 = 269$. Гц), 128.2, 129.7, 132.5, 143.7 (q, $J_{\text{C-F}}^2 = 36.4$ Гц). ИК (KBr, cm^{-1}): 3155 ($\nu(\text{CH})^{\text{Pz}}$), 2054 ($\nu(\text{C}\equiv\text{C})^{\text{PhCC}}$), 1636 ($\delta(\text{CH})^{\text{Pz}}$). Элементный анализ: $\text{C}_{18}\text{H}_7\text{Ag}_3\text{F}_{12}\text{N}_4$; Вычислено/Найдено (%) = С 26.15/26.02; Н 1.01/0.85; N 6.58/6.74.

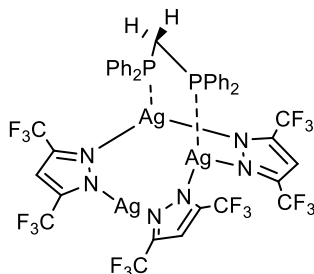


166. Темные желто-оранжевые кристаллы. Выход: >95%. *Синтез в гексане:* макроцикл $[\text{CuPz}^1]_3$ (2,5 мг, 0,0032 ммоль) добавляли к раствору $[\text{Cr}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (1,1 мг, 0,0032 ммоль). Медленное испарение растворителя при 5°С дало темно-желто-оранжевые кристаллы с количественным выходом. *Синтез в CH_2Cl_2 :* макроцикл $[\text{CuPz}^1]_3$ (5 мг, 0,006 ммоль) добавляли к раствору

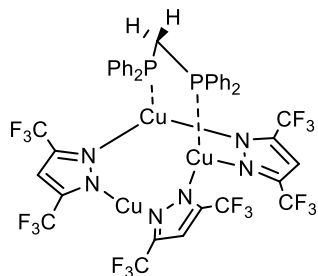
$[\text{Cr}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (2,1мг, 0,006 ммоль). Медленное испарение растворителя при 5°С дало темно-желто-оранжевые кристаллы с количественным выходом. Продукт перекристаллизовывали из кипящего гексана при -18° С. ЯМР ^1H (300 МГц, CD_2Cl_2 , м.д.): δ 6.84 (с, CH, Pz), δ 1.48 (с, CH_3 , Cr^*); ^{19}F ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2 , м.д.): δ -60,37 (с, CF_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (300 МГц, CD_2Cl_2 , м.д.) δ 151,76 (с, P_5). ИК (ваз. мас., cm^{-1}) 3154 ($\nu(\text{CH})$, Pz), 3148 ($\nu(\text{CH})$, Pz), 1029 ($\delta(\text{CH})$, Pz), 1019 ($\delta(\text{CH})$, Pz), 990, 815, 716, 477, 464. Элементный

анализ для $C_{25}H_{18}P_5N_6F_{18}Cu_3Fe$: Вычислено/Найдено (%) = C 26.21/26.22; H 158/1.73; N 7.33/7.24

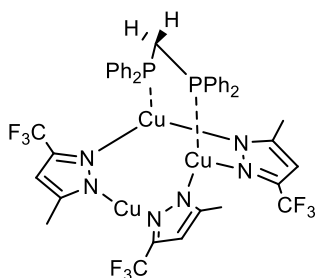
Синтез комплексов 17а-в, 18а-в, 19а-б. Эквимольную смесь соответствующего ЦПК (0,063 ммоль) и дифосфина (0,063 моль) перемешивали в течение ночи при комнатной температуре в 5 мл толуол в сосуде Шленка в атмосфере аргона. Затем растворитель упаривали досуха при пониженном давлении. Растворили полученное вещество в 1 мл дихлорметана, затем к полученному раствору добавили 3 мл гексана. Продукт кристаллизовался при температуре 5°C.



17а. Бесцветные кристаллы. Выход: 45 мг (79.4%). ЯМР 1H (CD_2Cl_2 , 298K, м.д.): δ = 7.55-7.20 (м, 20H, CH^{Ph}), 6.95 (с, 3H, CH^{Pz}), 3.43 (уш. м, 2H, CH_2). ЯМР ^{19}F (CD_2Cl_2 , 298K, м.д.): δ = -60.84 (с, 18F, CF_3^{Pz}). ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (CD_2Cl_2 , 298 K, м.д.): δ = 7.37 (м, 2P); (толуол- d_6 , 198K): δ 7,1 (м, 2P, AA'XX' система, $^2J(PP) = 151,1$ Гц, $^1J(^{31}P-^{107}Ag) = -596,86$ Гц, $^3J(^{31}P-^{107}Ag) = 3,63$ Гц). ИК (KBr, cm^{-1}): 3138 ($\nu(CH)^{Pz}$), 3080, 3062, 3030 ($\nu(CH)^{Ar}$), 1626, 1547 ($\delta(CN)^{Pz}$), 1529, 1438, 1356, 1258. Элементный анализ для $C_{40}H_{25}F_{18}N_6P_2Ag_3$: Вычислено/Найдено (%) C 36.47/36.62; H 1.91/2.01; N 6.38/6.42, P 4.70/4.75.

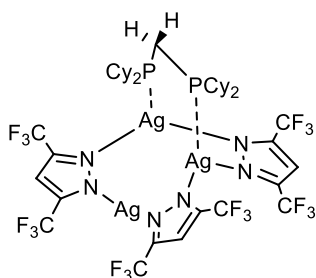


17б. Бесцветные кристаллы. Выход: 46 мг (88,3%). ЯМР 1H (400 МГц, C_6D_6 , 298 K, м.д.): δ = 7.48-7.12 (м, 20H, CH^{Ph}), 6.92 (с, 3H, CH^{Pz}), 3,27 (т, 2H, CH_2 , $^2J(HP) = 10.0$ Гц). ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, м.д.): δ = -60,72 (с, CF_3^{Pz}). ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, м.д.): δ = -6.72 (с). ИК (KBr, cm^{-1}): 3194 ($\nu(CH)^{Pz}$), 3100, 3082, 3036 ($\nu(CH)^{Ph}$), 1587 ($\nu(CN)^{Pz}$), 1444, 1439, 1353, 1201. Элементный анализ: $C_{40}H_{25}F_{18}N_6P_2Cu_3$ Вычислено/найденно (%): C 40.57/40.50; H 2.13/2.21; N 6.38/6.33; P 5.23/5.23.

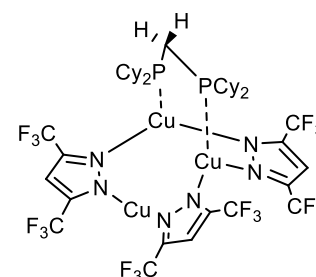


17в. Бесцветные кристаллы. Выход: 50.4 мг (78%). ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6 , 298 К): $\delta = 2.07$ (с, 9H, CH_3^{Pz}), 2.78 (т, $^2J(\text{HP}) = 9.7$ Гц, 2H, CH_2), 6.31 (с, 3H, CH^{Pz}), 6.74–6.89 (м, 12H $^{\text{Ph}}$), 7.20–7.31 (м, 8H $^{\text{Ph}}$). ЯМР ^{19}F (C_6D_6 , 298 К): $\delta = -59.1$ (с, CF_3^{Pz}). ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 298К, м.д.): $\delta = -9.97$ (с). ИК (KBr, cm^{-1}): 3140 ($\nu(\text{CH})^{\text{Pz}}$), 3079, 3057, 3006 ($\nu(\text{CH})^{\text{Ph}}$), 2962, 2962, 2856 ($\nu(\text{CH})^{\text{Me}}$), 1635 ($\nu(\text{CN})^{\text{Pz}}$), 1241, 1125. Элементный анализ:

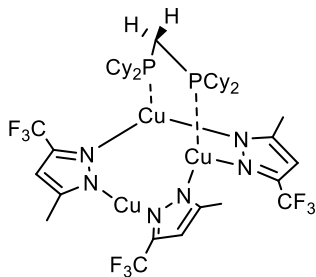
$\text{Cu}_3\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{P}_2\text{F}_9$ Вычислено/найдено (%): С, 47.18/46.99; Н, 3.49/3.49; N, 8.10/8.22.



18а. Бесцветные кристаллы. Выход: 66 мг (78%). ЯМР ^1H (CDCl_3 , 298 К, м.д.): $\delta = 1.01$ –2.01 (м, 46H, $\text{Cy}+\text{CH}_2$), 6.83 (с, 3H, CH^{Pz}). ЯМР ^{19}F (CDCl_3 , 298 К, м.д.): $\delta = -60.5$ (с, CF_3^{Pz}). ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 К, м.д.): $\delta = 31.00$ (м, AA'XX' система). ИК (KBr, cm^{-1}): 3152 ($\nu(\text{CH})^{\text{Pz}}$), 2934, 2857 ($\nu(\text{CH})^{\text{Cy}}$), 1625 ($\delta(\text{CN})^{\text{Pz}}$), 1261, 1130. Элементный анализ для $\text{Ag}_3\text{C}_{40}\text{H}_{49}\text{N}_6\text{P}_2\text{F}_{18}$ (%): Вычислено/Найдено С, 36.02/35.82; Н, 3.87/3.68; N, 6.34/6.27.

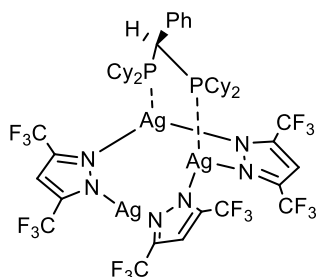


18б. Бесцветные кристаллы. Выход: 65 мг (85%). ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , 298К, м.д.): $\delta = 0.88$ –2.03 (м, 46H, $\text{Cy}+\text{CH}_2$), 6.85 (с, 3H, CH^{Pz}). ЯМР ^{19}F (C_6D_6 , 298 К, м.д.): $\delta = -60.2$ (с, CF_3^{Pz}). ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 298 К, м.д.): $\delta = 8.83$ (с). ИК (KBr, cm^{-1}): 3146 ($\nu(\text{CH})^{\text{Pz}}$), 2933, 2854 ($\nu(\text{CH})^{\text{Cy}}$), 1640 ($\nu(\text{CN})^{\text{Pz}}$), 1256, 1118. Элементный анализ для $\text{Cu}_3\text{C}_{40}\text{H}_{49}\text{N}_6\text{P}_2\text{F}_{18}$ (%): Вычислено/Найдено С, 39.67/39.76; Н, 4.27/4.09; N, 6.94/6.95.



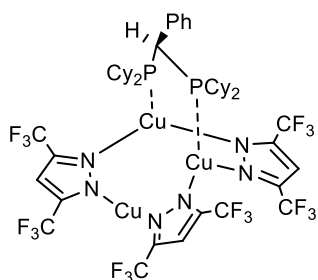
18в. Бесцветные кристаллы. Выход: 54.1 мг (77%). ЯМР ^1H (CDCl_3 , 298К, м.д.): $\delta = 1.08$ –2.13 (м, 46H, $\text{Cy}+\text{CH}_2$), 2.29 (с, 9H, CH_3^{Pz}), 6.45 (с, 3H, CH^{Pz}). ЯМР ^{19}F (CDCl_3 , 298К, м.д.): $\delta = -58.8$ (с, CF_3^{Pz}). ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 К, м.д.): $\delta = 7.23$ (с). ИК (KBr, cm^{-1}): 3143 ($\nu(\text{CH})^{\text{Pz}}$), 2930, 2854 ($\nu(\text{CH})^{\text{Cy}}$), 1630 ($\nu(\text{CN})^{\text{Pz}}$), 1241,

1122. Элементный анализ для $\text{Cu}_3\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{N}_6\text{P}_2\text{F}_9$ (%): Вычислено/Найдено С, 46.05/45.91; Н, 5.65/5.59; N, 7.98/8.03.



19a. Бесцветные кристаллы. Выход: 68.3 мг (76%). ЯМР ^1H (CDCl_3 , 298 К, м.д.): $\delta = 0.79\text{--}2.02$ (м, 44H, Cy), 3.79 (т, $^2J(\text{HP}) = 10.6$ Гц, 1H, CH), 6.85 (с, 3H, CH^{Pz}), 7.15 (с, 1H, CH^{Ph}), 7.35 (м, 3H, CH^{Ph}), 7.65 (с, 1H, CH^{Ph}). ЯМР ^{19}F (CDCl_3 , 298 К): $\delta = -60.5$ (с, CF_3^{Pz}). ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ацетон- d_6 , 298 К, м.д.): $\delta = 45.45$ (м, 2P, AA'XX' система). ИК (KBr, cm^{-1}): 3149 ($\nu(\text{CH})^{\text{Pz}}$), 3085, 3064, 3029 ($\nu(\text{CH})^{\text{Ph}}$), 2935, 2857 ($\nu(\text{CH})^{\text{Cy}}$), 1261, 1130.

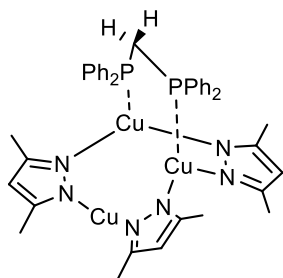
Элементный анализ для $\text{Ag}_3\text{C}_{46}\text{H}_{53}\text{N}_6\text{P}_2\text{F}_{18}$ (%): Вычислено/Найдено С, 38.81/38.98; Н, 4.02/3.77; N, 5.94/5.93.



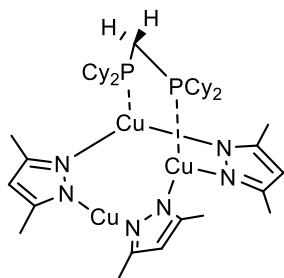
19a. Бесцветные кристаллы. Выход 71.2 мг (88%). ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , м.д.): $\delta 0.50\text{--}2.29$ (м, 44H, Cy), 3.82 (т, $^2J(\text{HP}) = 10.5$ Гц, ^1H , CH), 6.86 (с, 3H, CH^{Pz}), 7.17 (д, $J = 6.4$, 1H, CH^{Ph}), 7.32 (м, 3H, CH^{Ph}), 7.81 (д, $J = 6.4$, 1H, CH^{Ph}). ЯМР ^{19}F (CD_2Cl_2 , 298 К, м.д.): $\delta = -59.9$ (с, CF_3^{Pz}). ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 298 К, м.д.): $\delta = 22.7$ (с). ИК (KBr, cm^{-1}): 3150 ($\nu(\text{CH})^{\text{Pz}}$), 3064, 3033 ($\nu(\text{CH})^{\text{Ph}}$), 2935, 2859 ($\nu(\text{CH})^{\text{Cy}}$), 1633 ($\nu(\text{CN})^{\text{Pz}}$), 1266,

1133. Элементный анализ для $\text{Cu}_3\text{C}_{46}\text{H}_{53}\text{N}_6\text{P}_2\text{F}_{18}$ (%): Вычислено/Найдено С, 42.91/43.01; Н, 4.29/4.16; N, 6.56/6.54.

Синтез комплексов 17г и 18г. Суспензию соответствующего ЦПК (0,063 ммоль) и раствор дифосфина (0,063 моль) перемешивали в течение ночи при комнатной температуре в 5 мл толуола в колбе Шленка в атмосфере аргона. После прохождения времени реакции отделились от непрореагировавших веществ фильтрацией и упарили растворитель. Полученное вещество растворили в 1 мл дихлорметана, добавили к нему 3 мл гексана. Продукт кристаллизовался при температуре 5°C.

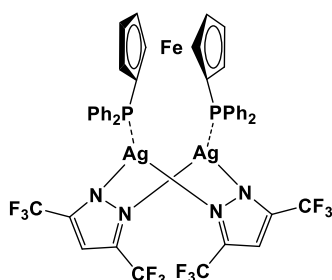


17г. Бесцветные кристаллы. Выход 39.7 мг (73%). ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , 298 К, м.д.): $\delta = 2.20$ (с, 18H, CH_3^{Pz}), 3.26 (т, $^2J(\text{PH}) = 8.5$ Гц, 2H, CH_2), 5.85 (с, 3H, CH^{Pz}), 7.16–7.67 (м, 20H, CH^{Ph}). ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 298 К): $\delta -14.8$ (с). ИК (KBr, cm^{-1}): 3104 ($\nu(\text{CH})^{\text{Pz}}$), 3071, 3053, 3020 ($\nu(\text{CH})^{\text{Ph}}$), 2938, 2908, 2854 ($\nu(\text{CH})^{\text{Me}}$), 1522, 1435, 1345, 1100. Элементный анализ для $\text{Cu}_3\text{C}_{40}\text{H}_{43}\text{N}_6\text{P}_2$ (%): Вычислено/Найдено С, 55.96/55.84; Н, 5.16/5.04; N, 9.80/9.77.



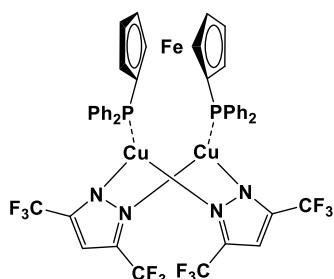
18г. Бесцветные кристаллы. Выход 39.7 мг (71%). ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , 298К): $\delta 1.06$ –2.09 (м, 46H, Cy), 2.25 (с, 18H, CH_3^{Pz}), 5.77 (с, 3H, CH^{Pz}). ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 298 К): $\delta 5.1$ (с). ИК (KBr, cm^{-1}): 3100 ($\nu(\text{CH})^{\text{Pz}}$), 2927, 2850 ($\nu(\text{CH})^{\text{Cy}} + \nu(\text{CH})^{\text{Me}}$), 1640 ($\nu(\text{CN})^{\text{Pz}}$), 1450, 1263. Элементный анализ для $\text{Cu}_3\text{C}_{40}\text{H}_{67}\text{N}_6\text{P}_2$ (%): Вычислено/Найдено С, 54.56/54.31; Н, 7.88/7.63; N, 9.35/9.5.

Синтез комплексов 20а и 20б. В колбе Шленка в инертной атмосфере 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен (**20**) (51,6 мг, 0,0931 ммоль) растворили в 3 мл смеси гексан/ CH_2Cl_2 ($v/v = 3/1$) и по каплям при перемешивании добавили к раствору $[\text{MPz}^1]_3$ (0,0664 ммоль) в 8 мл гексана. Реакционную смесь перемешивали при кипячении в течение 5 минут, затем нагрев убрали и перемешивали еще в течение одного часа. Затем фильтрацией отделились от образовавшегося осадка, упарили растворитель при пониженном давлении. Полученное вещество растворили в 1 мл CH_2Cl_2 и добавили к полученному раствору 5 мл гексана. Продукт выделяли кристаллизацией при 5°C.

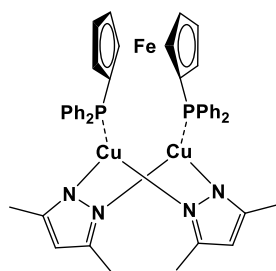


20а. Оранжевые кристаллы. Выход 93 мг (85%). ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.) $\delta = 3.95$, 4.55 (с, 8H, CH^{CP}), 7.02 (с, 2H, CH^{Pz}), 7.40–7.74 (м, 20H, CH^{Ph}); ЯМР ^{19}F (ацетон- d_6 , м.д.): $\delta = -60,64$ (с, CF_3^{Pz}); ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ацетон- d_6 , м.д.) $\delta = 6,24$ (dd, 2P, $^1J(^{31}\text{P}-$

$^{107}\text{Ag} = 617,1 \text{ Гц}$, $^1J(^{31}\text{P}-^{109}\text{Ag}) = 665,7 \text{ Гц}$, $\delta = 6,24 \text{ (dd, 2P, } ^1J(^{31}\text{P}-^{107}\text{Ag}) = 665,7 \text{ Гц, } ^1J(^{31}\text{P}-^{109}\text{Ag}) = 711,1 \text{ Гц})$. ИК (KBr, см^{-1}): 3145 ($\nu(\text{CH})^{\text{Pz}}$), 3076, 3060 ($\nu(\text{CH})^{\text{Cp}}$), 2962, 2932, 2859 ($\nu(\text{CH})^{\text{Ph}}$), 1590 ($\nu(\text{CN})^{\text{Pz}}$), 1560, 1540, 1522, 1509, 1483, 1436, 1260, 1151, 1130, 1008. Элементный анализ для $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{Ag}_2\text{F}_{12}\text{FeN}_4\text{P}_2$: Вычислено/Найдено (%): С 44.93/45.12; Н 2.57/2.74; N 4.76/4.69.

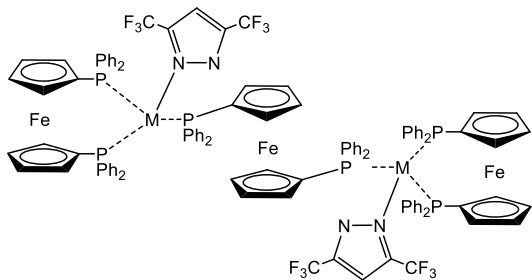


206. Оранжевые кристаллы. Выход: 93 мг (85%). ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , м.д.): $\delta = 3.85, 4.39$ (с, 8H, CH^{Cp}), 6,88 (с, 2H, CH^{Pz}), 7.30-7.54 (м, 20H, CH^{Ph}); ЯМР ^{19}F (CD_2Cl_2 , м.д.): $\delta = -60,54$ (с, CF^{Pz}); ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , м.д.) $\delta = -8,25$ (с, 2P). ИК (KBr, см^{-1}): 3143 ($\nu(\text{CH})^{\text{Pz}}$), 3076, 3058 ($\nu(\text{CH})^{\text{Cp}}$), 2960, 2931, 2861 ($\nu(\text{CH})^{\text{Ph}}$), 1588 ($\nu(\text{CN})^{\text{Pz}}$), 1559, 1540, 1522, 1482, 1436, 1257, 1155, 1130, 1015. Элементный анализ для $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{Cu}_2\text{F}_{12}\text{FeN}_4\text{P}_2$ Вычислено/Найдено (%): С 48.59/48.71; Н 2.78/2.85; N 5.15/5.04.



206. Оранжевые кристаллы. Выход: 93 мг (85%). В колбе Шленка в инертной атмосфере NaH (60 %-ная дисперсия в минеральном масле, 17 мг, 0,426 ммоль) добавили к перемешиваемому раствору 3,5-диметилпиразола (41 мг, 0,426 ммоль) в 5 мл ТГФ. Реакционную смесь кипятили в течение одного часа и после охлаждения до комнатной температуры добавили к суспензии $[\text{Cu}(\text{dppf})\text{Cl}]_2$ (130мг, 0,236 ммоль) в 5 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. Растворитель упарили досуха при пониженном давлении, и полученное вещество растворили в 2 мл CH_2Cl_2 . Затем к полученному раствору добавили 5 мл гексана, выделяли продукт кристаллизацией при -10°C . ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , м.д.) $\delta = 2.01$ (уш. с, 12H, CH_3^{Pz}); 3.74, 4.17 (уш. с, 8H, CH^{Cp}), 5.82 (с, 2H, CH^{Pz}), 7.1-7.73 (м, 20H, CH^{Ph}); ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , м.д.) $\delta = -14,63$ (с, 2P). ИК (KBr, см^{-1}): 3142 ($\nu(\text{CH})^{\text{Pz}}$), 3084, 3070, 3052 ($\nu(\text{CH})^{\text{Cp}}$), 2944, 2911, 2851 ($\nu(\text{CH})^{\text{Ph-Me}}$), 1586

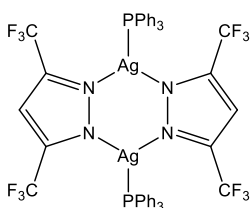
($\nu(\text{CN})^{\text{Pz}}$). Элементный анализ для $\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{Cu}_2\text{FeN}_4\text{P}_2$ (%): Вычислено/Найдено С 60.62/60.35; Н 4.86/5.27; N 6.43/6.48.



20a'. Оранжевые кристаллы. Выход: 81 г (74%).

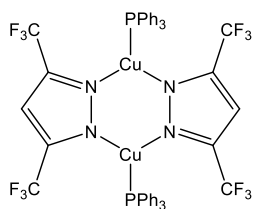
1,1-Бис(дифенилфосфино)ферроцен (90 мг, 0,161 ммоль) растворили в 4 мл смеси гексан/ CH_2Cl_2 (v/v = 3/1), полученный раствор по каплям при перемешивании добавили к раствору $[\text{AgPz}^1]_3$ (30 мг, 0,0322 ммоль) в 5 мл гексана. Реакционную смесь довели до кипения и перемешивали в течение 10 минут, затем убрали нагрев и продолжали перемешивание в течение двух часов. Полученный осадок отфильтровывали, промывали холодным гексаном и сушили под вакуумом. ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.) δ = 4.28, 4.53 (с, 24Н, CH^{Cp}), 6.68 (с, 2Н, CH^{Pz}), 7.31 (т, 24Н, $m\text{-CH}^{\text{Ph}}$), 7.45 (т, 12Н, $n\text{-CH}^{\text{Ph}}$), 7.54 (м, 24Н, $o\text{-CH}^{\text{Ph}}$); ЯМР ^{19}F (ацетон- d_6 , м.д.): δ = -59.24 (с, CF_3^{Pz}); ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ацетон- d_6 , м.д.) δ = -4.06 (с, 3Р). ИК (КВг, см^{-1}): 3142 ($\nu(\text{CH})^{\text{Pz}}$), 3073, 3055, 3019, 3004 ($\nu(\text{CH})^{\text{Cp}}$), 2960, 2917, 2850 (νCH^{Ph}), 1587 ($\nu(\text{CN})^{\text{Pz}}$), 1533, 1507, 1522, 1481, 1434, 1252, 1140, 1113, 1028, 986. Элементный анализ для $\text{C}_{112}\text{H}_{88}\text{Ag}_2\text{F}_{12}\text{Fe}_3\text{N}_4\text{P}_6$ (%): Вычислено/Найдено С 5882/59.04; Н 3.88/3.91; N 2.45/2.55.

Синтез комплексов 21a-б, 22a-б. В колбе Шленка в инертной атмосфере смесь $[\text{MPz}^1]_3$ 50 мг (M = Ag, 0.0536 ммоль; M = Cu, 0.0625 ммоль) и 3х. эквивалентов соответствующего PR_3 (M=Ag, 0.1608 ммоль; M=Cu, 0.1875 ммоль) перемешивали в течение ночи при комнатной температуре в 3 мл безводного бензола. Затем растворитель упарили и продукт кристаллизовали из кипящего гексана при быстрого охлаждения до 5°C .

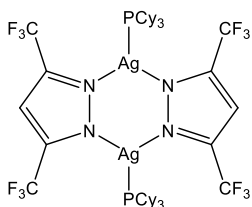


21a. Бесцветные кристаллы. Выход 84.6 мг (91 %). ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.) δ = 6.94 (с, 2Н, CH^{Pz}), 7.35–7.6 (м, 30Н, CH^{Ph}); ЯМР ^{19}F (ацетон- d_6 , м.д.) δ = -61.24; ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ацетон- d_6 , м.д.) δ = 14.34 (уш.с). ИК

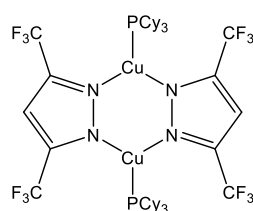
(масло, cm^{-1}): 3134 (νCH^{Pz}), 3076, 3054, 3004 (νCH^{Ph}), 1628 ($\delta\text{CN}^{\text{Pz}}$), 1481, 1435, 1258, 1120, 504. Элементный анализ (%): Вычислено/Найдено С 48.19/48.35; Н 2.81/2.85, N 4.89/4.82, P 5.40/5.35.



216. Бесцветные кристаллы. Выход 82.3 (83 %). ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.) $\delta = 7.03$ (с, 2H, CH^{Pz}), 7.20–7.5 (м, 30H, CH^{Ph}); ЯМР ^{19}F (ацетон- d_6 , м.д.): $\delta = -59.82$. ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ацетон- d_6 , м.д.): $\delta = 1.91$ (с). ИК (KBr, cm^{-1}): 3145 ($\nu(\text{CH})^{\text{Pz}}$), 3076, 3058, 3007 ($\nu(\text{CH})^{\text{Ph}}$), 1624 ($\nu(\text{CN})^{\text{Pz}}$), 1436, 1259, 1156, 1131, 507, 493. Элементный анализ (%): Вычислено/Найдено: С 52.35/52.23; Н 3.15/3.05, N 5.22/5.30, P 5.82/5.86.



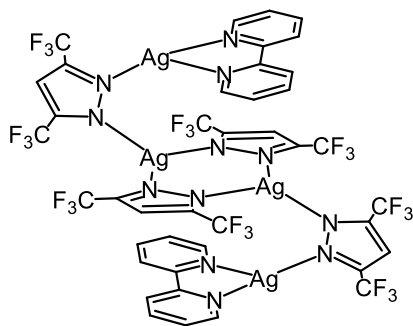
22a. Бесцветные кристаллы. Выход 79.9 (84 %). ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , м.д.) $\delta = 1.17$ –2.15 (м, CH, 66 H), 6.80 (с, 2H $^{\text{Pz}}$). ЯМР ^{19}F (CD_2Cl_2 , м.д.), $\delta = -59.74$. ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , м.д.) $\delta = 42.17$ (дд, $^1J(\text{P-Ag}) = 694.85$ Гц, $^1J(\text{P-Ag}) = 600.53$ Гц). ИК (KBr, cm^{-1}) 3158 ($\nu(\text{CH})^{\text{Pz}}$), 2933, 2854 ($\nu(\text{CH})^{\text{Cy}}$), 1635 ($\nu(\text{CN})^{\text{Pz}}$), 1538, 1520, 1450, 1257, 1150, 1128 Found (%): С, 46.71; Н, 5.80; N, 4.74; F, 19.28; P, 5.24. Элементный анализ (%): Вычислено/Найдено С, 46.71/46.82; Н, 5.73/5.80; N, 4.68/4.74.



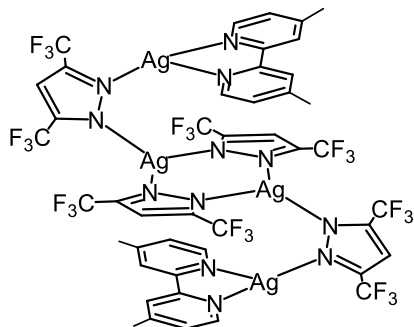
22b. Бесцветные кристаллы. Выход 73.8 мг (72 %). ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д.) $\delta = 1.06$ –1.46 (м, 30 H $^{\text{Cy}}$), 1.61–2.12 (м, CH_2 , 36 H); ЯМР ^{19}F (CDCl_3 , м.д.): $\delta = -58.91$ (с); ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , м.д.): $\delta = 18.8$ (с). ИК (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 3155 (νCH^{Pz}), 2932, 2855 (νCH^{Cy}), 1629 ($\delta\text{CN}^{\text{Pz}}$), 1543, 1508, 1451, 1261, 1155, 1129. Элементный анализ (%) Вычислено/Найдено С, 50.5/50.45; Н 6.26/6.33, N 5.12/5.20.

Синтез комплексов 23a, 24a, 23a', 25a'. В колбе Шленка в инертной атмосфере смесь $[\text{AgPz}^1]_3$ (100 мг, 0.11 ммоль) и соответствующего количества N^N лиганда (0.75 экв., 0,0825 ммоль для **23a'-24a'**; 1,5 экв., 0,165 ммоль для **23a-26a, 28a**) в 5 мл бензола перемешивали при кипении до растворения всех твердых веществ. Затем реакционную

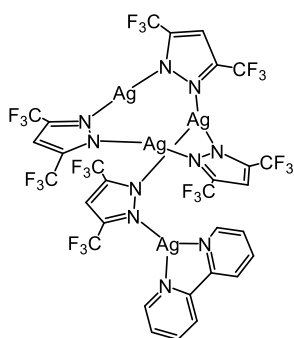
смесь перемешивали в течение 16 ч. при комнатной температуре. После окончания реакции отделились от нерастворимых веществ фильтрацией с использованием Целита, затем упарили полученный раствор. Полученное белое вещество растворили в смеси CH_2Cl_2 /гексана ($v/v = 1:2$), продукт выделяли кристаллизацией при 5°C .



23a. Бесцветные кристаллы. Выход 102.7 мг (80%). ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , м.д.): $\delta = 8.60$ (д, 4H, 3,3'- $\text{CH}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 8.17 (д, 4H, 6,6'- $\text{CH}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 7.98 (т, 4H, 4,4'- $\text{CH}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 7.42 (д, 4H, 5,5'- $\text{CH}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 6.82 (с, 4H, CH^{Pz}). ^{19}F ЯМР (CD_2Cl_2 , м.д.): $\delta = -61.08$. ЯМР ^{13}C (CD_2Cl_2 , ppm): $= 102.72$ (с, 4- C^{Pz}), 121.83 (кв, $^1J = 268.5 \text{ Гц}$, CF_3^{Pz}), 122.68 (с, 3,3'- $\text{C}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 125.86 (с, 5,5'- C^{bipy}), 139.34 (с, 4,4'- $\text{C}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 143.65 (кв, $^2J = 36.2 \text{ Гц}$ 3,5- C^{Pz}), 151.37 (с, 6,6'- $\text{C}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 152.71 (с, 2,2'- $\text{C}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$). ИК (KBr, cm^{-1}) 3156 ($\nu(\text{CH})^{\text{Pz}}$); 3064, 2964, 2936 ($\nu(\text{CH})^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$); 1654 ($\nu(\text{CN})^{\text{Pz}}$), 1595 ($\nu(\text{CN})^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 1260, 1116, 996, 756, 472. Элементный анализ (%): Вычислено/Найдено С 30.87/31.01; Н 1.30/1.24; N 10.80/10.87.

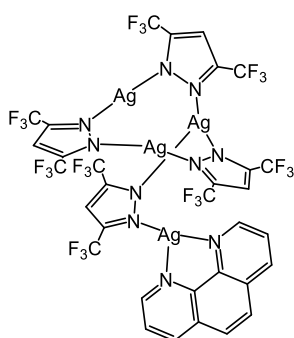


24a. Бесцветные кристаллы. Выход 113 мг (85%). ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , м.д.): $\delta = 8.41$ (д, 4H, 6,6'- $\text{CH}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 7.95 (с, 4H, 3,3'- $\text{CH}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 7.22 (д, 4H, 5,5'- $\text{CH}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 6.82 (с, 4H, CH^{Pz}), 2.5 (с, 12H, $\text{CH}_3^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$). ^{19}F ЯМР (CD_2Cl_2 , м.д.): $\delta = -61.05$. ^{13}C ЯМР (CD_2Cl_2 , м.д.): $\delta = 21.68$ (с, $\text{CH}_3^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 102.62 (с, 4- C^{Pz}), 121.91 (кв, $^1J(\text{CF}) = 268.6 \text{ Гц}$, CF_3^{Pz}), 123.47 (с, 3,3'- $\text{C}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 126.65 (с, 5,5'- $\text{C}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 143.55 (кв, $^2J(\text{CF}) = 36.2 \text{ Гц}$ 3,5- C^{Pz}), 150.90 (с, 4,4'- $\text{C}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 151.33 (с, 6,6'- $\text{C}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 152.49 (с, 2,2'- $\text{C}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$). ИК (KBr, cm^{-1}) 3158 ($\nu(\text{CH})^{\text{Pz}}$), 3063, 2934 ($\nu(\text{CH})^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 1610 ($\nu(\text{CN})^{\text{Pz}}$), 1560 ($\nu(\text{CN})^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 1610, 1560, 1261, 1112, 996, 472. Элементный анализ (%) Вычислено/Найдено С 31.76/32.38; N 10.58/10.46; H 1.78/1.69.



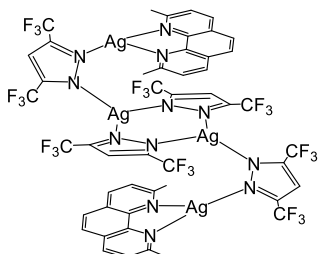
23a'. Бесцветные кристаллы. Выход 84.4 мг (75 %). ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , м.д.) $\delta = 8.60$ (д, 2H, 3,3'- $\text{CH}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 8.17 (д, 2H, 6,6'- $\text{CH}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 8.01 (т, 2H, 4,4'- $\text{CH}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 7.46 (т, 2H, 5,5'- $\text{CH}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 6.85 (с, 4H, CH^{Pz}). ИК (KBr, cm^{-1}) 3156 ($\nu(\text{CH})^{\text{Pz}}$); 3064, 2964, 2936 ($\nu(\text{CH})^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$); 1654 ($\nu(\text{CN})^{\text{Pz}}$), 1595 ($\nu(\text{CH})^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 1262, 1119, 996, 756, 472. Элементный

анализ для $\text{C}_{30}\text{H}_{12}\text{Ag}_4\text{F}_{24}\text{N}_{10}$ (%): Вычислено/Найдено С 25.74/27.85; Н 0.86/0.96; N 10.01/10.38.



25a'. Бесцветные кристаллы. 69.3 мг (61%). ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , м.д.) $\delta = 6.98$ (с, 4H, CH^{Pz}), 7.66 (кв, 2H, 3,8- $\text{CH}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 7.89 (с, 2H, 5,6- $\text{CH}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 8.39 (д, 2H, 4,7- $\text{CH}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 8.79 (д, 2H, 2,9- $\text{CH}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$); ЯМР ^{19}F (CD_2Cl_2 , м.д.): $\delta = -61.8$ (с, CF_3^{Pz}); ИК (KBr, cm^{-1}): 3154 ($\nu(\text{CH})^{\text{Pz}}$), 3058, 3002, 2967 ($\nu(\text{CH})^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 1622 ($\nu(\text{CN})^{\text{Pz}}$), 1591 ($\nu(\text{CN})^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 1541,

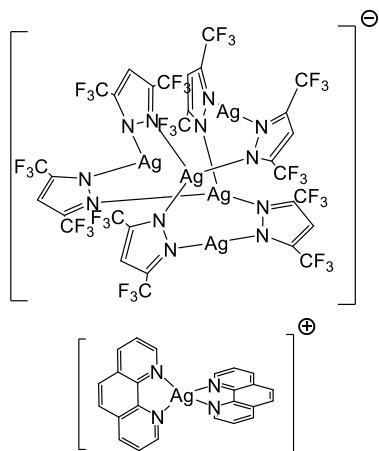
1514, 1431, 476, 420. Элементный анализ для $\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{Ag}_4\text{F}_{24}\text{N}_{10}$ (%): Вычислено/найденно С 26.99/27.55; Н 0.85/0.91; N 9.84/9.77.



26a. Бесцветные кристаллы. 62 мг (92 %). В колбе Шленка в инертной атмосфере смесь $[\text{AgPz}^1]_3$ (50 мг, 0.0536 ммоль) и неocupроина **25** (17.4 мг, 0.08 ммоль) в 3 мл бензола перемешивали при кипении до растворения всех твердых

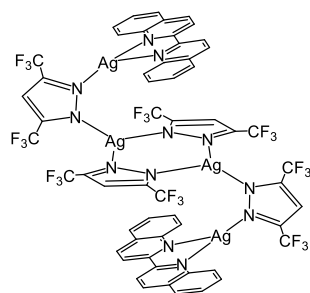
веществ. Затем полученный раствор перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. Полученный осадок отфильтровали, промыли CH_2Cl_2 и кипящим гексаном. ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , м.д.) $\delta = 2.84$ (с, 12H, $\text{CH}_3^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 7.01 (с, 4H, CH^{Pz}), 7.77 (д, 4H, 3,8- $\text{CH}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 7.94 (с, 4H, 5,6- $\text{CH}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 8.46 (д, 4H, 4,7- $\text{CH}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$); ЯМР ^{19}F (ацетон- d_6 , м.д.): $\delta = -61$ (с, CF_3^{Pz}); ИК (KBr, cm^{-1}): 3149 ($\nu(\text{CH})^{\text{Pz}}$), 3050, 3003, 2966, 2926 ($\nu(\text{CH})^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 1623 ($\nu(\text{CN})^{\text{Pz}}$), 1597 ($\nu(\text{CN})^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 1561, 1541, 1522, 1502, 1260, 1122, 1010, 547, 477, 412.

Элементный анализ для $C_{48}H_{28}Ag_4F_{24}N_{12}$ (%): Вычислено/найдено: C 34.72/34.72; H 1.70/1.84; N 10.12/ 9.88.



27a. Бесцветные кристаллы. Выход 58.9 мг (85%). В колбе Шленка в инертной атмосфере смесь $[AgPz^1]_3$ (50 мг, 0.0536 ммоль) и 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролина (19,3 мг, 0,0536 моль) перемешивали в течение ночи при комнатной температуре в 3 мл бензола. Растворитель упарили, полученный твердый остаток промыли кипящим гексаном и кристаллизовали из раствора ацетон/гексан ($v/v =$

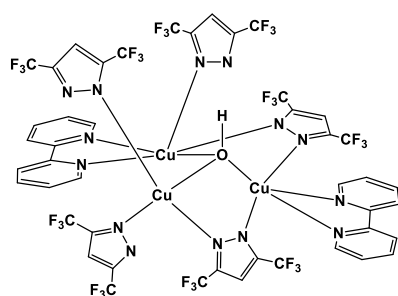
1/3). 1H ЯМР (ацетон- d_6 , м.д.): $\delta = 2.84$ (с, 12H, $CH_3^{N^{\wedge}N}$), 7.01 (с, 4H, CH^{Pz}), 7.77 (д, 4H, 3,8- $CH^{N^{\wedge}N}$), 7.94 (с, 4H, 5,6- $CH^{N^{\wedge}N}$), 8.46 (д, 4H, 4,7- $CH^{N^{\wedge}N}$); ЯМР ^{19}F (ацетон- d_6 , м.д.) $\delta = -61$ (с, CF_3^{Pz}); ИК (KBr, cm^{-1}): ν 3145(νCH^{Pz}), 3085, 3061, 3033, 2999, 2967, 2920 ($\nu CH^{N^{\wedge}N}$), 1620(δCN^{Pz}), 1583, 1572 ($\delta CN^{N^{\wedge}N}$), 1546, 1525, 1522, 1440, 1261, 1227, 1156, 1128, 1017, 542, 482, 418. Элементный анализ для $C_{82}H_{46}Ag_6F_{36}N_{16}$ (%): Вычислено/найдено C 38.08/37.94; H 1.79/1.97; N 8.66/8.31.



28a. Бесцветные кристаллы. Выход 132.3 мг (93%). В колбе Шленка в инертной атмосфере смесь $[AgPz^1]_3$ (100 мг, 0.11 ммоль) и 2,2'-бихинолин неocupроина **25** (42.3 мг, 0.165 ммоль) в 5 мл бензола перемешивали при кипячении до растворения всех твердых веществ, затем полученный раствор перемешивали в

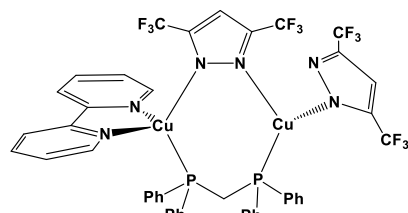
течение ночи при комнатной температуре. Полученный осадок отфильтровали, промыли 15 мл CH_2Cl_2 . Продукт кристаллизовали из раствора CH_3CN в присутствии паров Et_2O . ЯМР 1H (DMSO- d_6 , м.д.) $\delta = 8.67$ ppm (уш. с, 4H, 5,5',8,8'- $CH^{N^{\wedge}N}$) 8.165 (д, 4H, 4,4'- $CH^{N^{\wedge}N}$), 8.02 (д, 4H, 3,3'- $CH^{N^{\wedge}N}$), 7.68 (т, 4H, 6,6'- $CH^{N^{\wedge}N}$), 7.59 (т, 4H, 7,7'- $CH^{N^{\wedge}N}$) 7.13 (с, 4H, CH^{Pz}). ЯМР ^{19}F (DMSO- d_6 , м.д.) $\delta = -59.15$. ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6 , м.д.) $\delta = 102.56$ (с, 4- C^{Pz}), 119.92

(с, 3,3'-C^{NAN}), 121.56 (к, ¹J(CF) = 268.5Hz, CF₃^{Pz}), 128.02 (с, 6,6'-C^{NAN}), 128.14 (с, 5,5'-C^{NAN}), 128.55 (с, 10,10'-C^{NAN}), 129.55 (с, 7,7'-C^{NAN}), 131.12 (с, 8,8'-C^{NAN}), 139.23 (с, 3,3'-C^{NAN}), 141.92(к, ²J(CF) = 36.2Hz, 3,5-C^{Pz}), 145.91 (с, 9,9'-C^{NAN}), 152.15(с, 2,2'-C^{NAN}). ИК (KBr, см⁻¹) 3149 (ν(CH)^{Pz}), 3063, 2970, 2926 ((CH)^{NAN}); 1636 (ν(CN)^{Pz}), 1507, 1259, 1115, 1007, 819, 468. Элементный анализ для C₅₆H₃₂Ag₄F₂₄N₁₂ (%): Вычислено/найденно С 38.19/38.3; N 9.54/9.57; H 1.51/1.61.



236. Выход 21 мг. В колбе шленка в инертной атмосфере смешали [CuPz¹]₃ (50 мг, 0,0625 ммоль) и 2,2'-бипиридин (9,8 мг, 0,0625 ммоль) в толуоле (3 мл) и перемешивали в течение одного часа сполучением малинового раствора. Затем полученный раствор перемешивали в течение ночи

при комнатной температуре с доступом воздуха до изменения окраски на синюю. Затем на поверхность реакционного раствора наносили слой гексана (3 мл). Полученный раствор охлаждали при температуре 5°C. В течение одного часа образовались синие кристаллы, которые были выделены фильтрацией, промыты гексаном и Et₂O и высушены под вакуумом. ИК (KBr, см⁻¹): 3636 (ν(OH)), 3152, 3114 (ν(CH)^{Pz}), 3087, 2956, 2920, 2851 (ν(CH)^{NAN}), 1612, 1605 (ν(CN)^{NAN}), 1525, 1456, 1253, 1100. Элементный анализ для C₄₅H₂₂Cu₃F₃₀N₁₄O (%) Вычислено/найденно С 35.20/35.52; H 1.44/1.58; N 12.77/12.68.

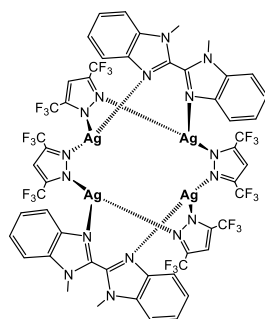


236'. Выход 27 мг. В колбе Шленка в инертной атмосфере к раствору [CuPz¹]₃ (30 мг, 0.0375 ммоль) в толуоле (2 мл) добавили бис(дифенилфосфино)метан (14.4 мг, 0.0375 ммоль). Бесцветный раствор перемешивали в

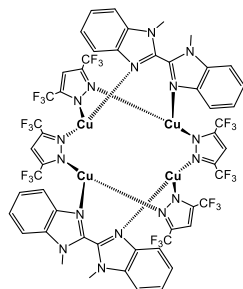
течение 1 часа, затем по каплям добавили раствор 2,2'-бипиридина (5.85 мг, 0.0375 моль) в толуоле (1,5 мл). Полученный желтый раствор перемешивали при температуре 60°C в течение 3 часов. После охлаждения до комнатной температуры добавили гексан (3 мл), и

продукт кристаллизовался при температуре -15°C , выделялся фильтрованием, промывался холодным гексаном и высушивался под вакуумом. ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , м.д.) $\delta = 3.45$ (т, 2H, $\text{CH}_2^{\text{dppm}}$), 6.89 (с, 2H, CH^{Pz}), 6.95–7.36 (v, 22H, CH^{Ph} и $5,5'\text{-CH}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 7.83 (н, 2H, $4,4'\text{-CH}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 8.00 (л, 2H, $6,6'\text{-CH}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 8.90 (д, 2H, $3,3'\text{-CH}^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$). ИК (KBr, cm^{-1}): 3155, 3147 ($\nu(\text{CH})^{\text{Pz}}$), 3075, 3060, 3020, 3001, 2920 ($\nu(\text{CH})^{\text{Ph/N}^{\wedge}\text{N}}$), 1600, 1594 ($\nu(\text{CN})^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$), 1436, 1252, 1039. Элементный анализ для $\text{C}_{45}\text{H}_{32}\text{Cu}_2\text{F}_{12}\text{N}_6\text{P}_2$ (%) Вычислено/найдено С 50.33/50.27; Н 3.00/3.18; N 7.83/7.74.

Синтез комплексов 29a-б. 29a'-б'. В колбе Шленка в инертной атмосфере смесь 0.0625 ммоль $[\text{MPz}^1]_3$ ($\text{M} = \text{Cu}$ (50 мг), $\text{M} = \text{Ag}$ (58.3 мг)) и бибензимидазола (комплексы **29a** и **б** – 1.5 экв. (12.3 мг); комплексы **29a'** и **б'** – 1.5 экв. (24.6 мг)) перемешивали в 2 мл толуола в течение ночи при комнатной температуре. Затем растворитель упарили, осадок растворили в 1 мл CH_2Cl_2 и к полученному раствору добавили 2 мл гексана. Продукт выделяли кристаллизацией при -10°C .

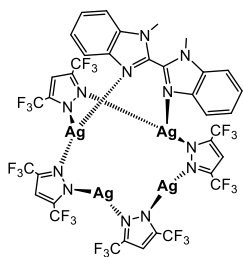


29a. Бесцветный порошок. Выход: 74.6 мг (90%). ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , м.д.): $\delta = 4.05$ (с., 12H, H^{CH_3}); 6.75 (с., 4H, H^{Pz}); 7.41–7.50 (м., 12H, H^{Ar}); 7.73 (д., 4H, H^{Ar}) ЯМР ^{19}F (CD_2Cl_2 , м.д.): $\delta = -61.11$ (с., CF_3) м.д. ИК (KBr, cm^{-1}): 3145, 3067, 2926, 2855, 1261, 1128, 1009, 741. Элементный анализ: $\text{C}_{52}\text{H}_{32}\text{Ag}_4\text{F}_{24}\text{N}_{16}$ (%): Вычислено/ Найдено С 35,32/35,18; Н 1,82/1,93; N 12,67/12,58.



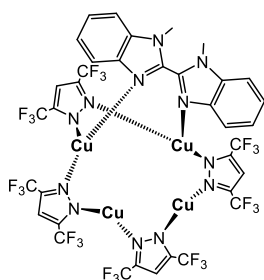
29b. Бледно-жёлтый порошок. Выход: 56.7 мг (76%). ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , м.д.): $\delta = 3.56$ (с., 6H, H^{CH_3}); 4.36 (с., 12H, H^{CH_3}); 6.70–6.81 (м., 4H, H^{Pz}); 7.41–7.53 (м., 12H, H^{Ar}); 7.83 (уш.с., 4H, H^{Ar}) ЯМР ^{19}F (CD_2Cl_2 , м.д.): $\delta = -61.30$ (CF_3). ИК (KBr, cm^{-1}): 3155, 3068, 2922, 2851, 1260, 1122, 1015, 740. Элементный анализ для $\text{C}_{52}\text{H}_{32}\text{Cu}_4\text{F}_{24}\text{N}_{16}$ (%):

Вычислено/Найдено = С 39.25/39.07; Н 2.03/2.18; N 14.09/14.13.



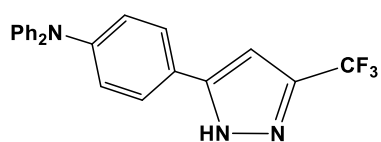
29a', бесцветный порошок. Выход: 57,2 мг (81%). ЯМР ¹H (CD₂Cl₂, м.д.): δ = 3,76 (с., 6H, H^{CH₃}); 6,77 (с., 4H, H^{Pz}); 7,37–7,51 (м., 6H, H^{Ar}); 7,69 7,72 (д., 2H, H^{Ar}). ЯМР ¹⁹F (CD₂Cl₂, м.д.): δ = -61,18 (с., CF₃). ИК (KBr, см⁻¹): 3158, 2963, 2919, 2852, 1261, 1127, 1016, 811, 746.

Элементный анализ: C₃₆H₁₈Ag₄F₂₄N₁₂. Элементный анализ (%): Вычислено/Найдено С 28.71/28.64; Н 1.20/128; N 11.16/11,03



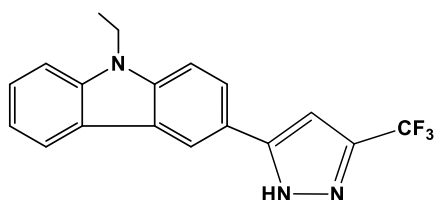
29b', бесцветный порошок. Выход: 54,8 мг (88%). ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): δ = 3.57 (с., 6H, H^{CH₃}); 6.69 (уш.с., 10H, H^{Pz}); 7.2 (д., 1H, H^{Ar}); 7.35–7.37 (м., 1H, H^{Ar}); 7.54–7.57 (м., 4H, H^{Ar}); 7.84–7.87 (м., 2H, H^{Ar}). ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д.) δ = -61,37 -60,70 (м., CF₃). ИК (KBr, см⁻¹): 3154, 3068, 2926, 2854, 1268, 1124, 1026, 744. Элементный анализ для C₃₆H₁₈Cu₄F₂₄N₁₂ (%) Вычислено/Найдено С 32.54/32,48; Н 1.37/1,48; N 12.65/12.53.

Синтез пиразолов HPz⁴ и HPz⁵. В круглодонной колбе на 25 мл, снабженной магнитной мешалкой и обратным холодильником, в атмосфере аргона смешали 1 ммоль соответствующего альдегида, 1.2 ммоль *n*-толуолсульфонил гидразина и растворили в 6 мл свежеперегнанного толуола. К реакционной смеси при интенсивном перемешивании добавили 3 ммоль 1,8-Диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (ДБУ), затем 2 ммоль 2-бром-3,3,3-трифторпропена и нагревали при 60°C в течение 6 часов. По завершении реакции к реакционной смеси добавили 15 мл воды, экстрагировали этилацетатом (3×15 мл) и высушили над безводным сульфатом натрия. Затем раствор отфильтровали на складчатом фильтре и упарили на роторном испарителе. Чистый продукт выделяли с помощью колоночной хроматографии.



HPz⁴, N,N-дифенил-4-(3-(трифторметил)-1H-пиразол-5-ил)анилин. Элюент: этилацетат / петролейный эфир = 1/6.

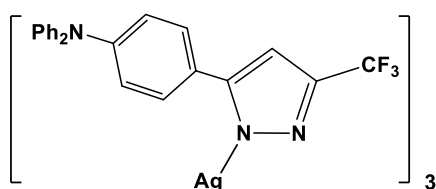
Светло-желтый порошок. Выход 73%. ¹H ЯМР (Ацетон-d₆, м.д.): δ = 13.08 (уш.с., 1H, NH), 7.73 (д., J = 8.7 Гц, 2H), 7.38 – 7.30 (м., 2H), 7.15 – 7.05 (м., 10H), 6.97 (с., 1H). ЯМР ¹⁹F (Ацетон-d₆, м.д.) δ = - 62.53. ЯМР ¹³C (Ацетон-d₆, м.д.): δ = 148.9, 147.1, 144.9, 143.6 (к., ²J = 36.9 Гц, CF₃^{Pz}), 129.5, 126.5, 125.0, 123.7, 122.8, 121.1 (кв., ¹J = 268.7 Гц, CF₃^{Pz}), 119.8, 100.1 м.д. ИК (KBr, см⁻¹): 3164 (ν(NH)^{Pz}), 2965, 2392, 1943, 1614, 1590, 1545, 1488, 1435, 1404, 1330, 1316, 1253, 1009, 898, 752, 730, 798, 644, 635. Элементный анализ (%) Вычислено/Найдено: C 69.65/69.45; H 4.29/4.37; N 12.76/11.17.



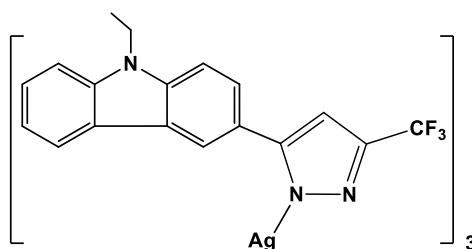
HPz⁵ 9-этил-2-(3-(трифторметил)-1H-пиразол-5-ил)-9H-карбазол. Элюент: этилацетат /хлороформ =1/9. Желтый порошок. Выход 79%. ЯМР ¹H (ДМСО-d₆, м.д.) δ = 14.15

(уш. с., 1H, NH), 8.78 (с., 1H), 8.25 (д., ²J(NH) = 7.6 Гц, 1H), 7.98 (д., J = 8.4 Гц, 1H), 7.66 (д., ²J(NH) = 8.4 Гц, 1H), 7.57 (д., ²J(NH) = 8.4 Гц, 1H), 7.26–7.32 (м., 2H), 4.40 (к., ²J(NH) = 7.2 Гц, 2H), 1.31 (т., ²J(NH) = 6.8 Гц, 3H). ЯМР ¹³C ЯМР (ДМСО-d₆, м.д.) δ = 145.9, 142.7 (к., ²J = 36.4 Гц, CF₃^{Pz}), 140.5, 140.1, 126.7, 124.0, 123.1, 122.6, 122.5 (к., ¹J = 266.5 Гц, CF₃^{Pz}), 120.9, 119.7, 119.6, 118.3, 110.0, 109.8, 100.4, 37.5, 14.0 м.д. ЯМР ¹⁹F (ДМСО-d₆, м.д.) δ = -60.4 м.д. Элементный анализ (%): Вычислено/Найдено C 65.65/65.23; H 4.29/4.73; N: 12.76/12.38. ИК (KBr, см⁻¹): 3188, 3046, 2957, 2876, 1600, 1489, 1257, 1121.

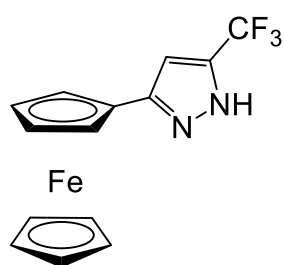
Синтез комплексов 1д-е. В сосуде шленка, снабженном магнитной мешалкой и обратным холодильником и заполненном аргоном, смешали 1 ммоль оксида серебра(I) и 1.8 ммоль соответствующего пиразола, растворили в 15 мл свежеперегнанного толуола и кипятили в течение 12-18 часов. Образовавшийся черный осадок отфильтровывали в атмосфере аргона, раствор упаривали досуха при пониженном давлении и перекристаллизовывали.



[AgPz⁴]₃. Кристаллизация из раствора CH₂Cl₂/гексан = 1/5 при 5°C. Бесцветные кристаллы. Выход 48%. ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.) δ = 7.61 (д., ²J(HH) = 7.8 Гц, 6H), 7.31 (т., J = 7.4 Гц, 12H), 7.20 – 7.05 (м., 24H), 6.88 (с., 3H, CH^{Pz}) м.д. ЯМР ¹³C (CD₂Cl₂, м.д.) δ = 149.5, 146.2, 144.9, 143.8, 143.6, 129.5, 126.5, 125.0, 123.7, 123.4, 122.8, 122.2 (к., ¹J = 268.7 Гц, CF₃^{Pz}), 118.7, 99.9. ЯМР ¹⁹F (CD₂Cl₂, м.д.) δ = – 60.27 (с. 9F). Элементный анализ (%) Найдено/вычислено: C: 55.36/54.34; H: 3.70/3.11; N: 8.29/8.64. ИК (KBr, см⁻¹): 3060, 3035, 1590, 1543, 1517, 1489, 1436, 1332, 1315, 1282, 1249, 1151, 1126, 1008, 839, 794, 752, 697, 622, 528.

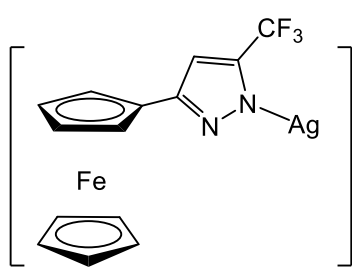


[AgPz⁴]₃. Кристаллизация из раствора толуол/гексан = 1/4. Светло-бежевый порошок. Выход 25%. ЯМР ¹H (C₆D₆, м.д.) δ = 8.27 (д, J = 7.4 Гц, 6H), 7.72 (д, J = 8.3 Гц, 6H) 7.62 (д, J = 8.2 Гц, 6H), 7.55 – 7.43 (м, 12H), 7.42 – 7.31 (м, 33 H), 7.21 (д, J = 7.9 Гц, 18H), 1.59 (с, 9H, CH₃). ЯМР ¹⁹F (C₆D₆, м.д.) δ = – 60.12 (с., 9F) м. д. ¹³C ЯМР (C₆D₆, м.д.): δ = 141.81 , 140.03 , 138.6 , 133.4 , 129.8 , 127.1 , 126.4 , 122.9, 121.5, 120.12, 118.20, 109.82. Элементный анализ (Найдено/вычислено): C: 54.98/55.44; H: 3/13/3.03; N: 8.52/8.43. ИК (KBr, см⁻¹): 3024, 3085, 3045, 2996, 2950, 2879, 2840, 1926, 1889, 1849, 1601, 1449, 1122, 1024, 986, 852, 742, 720, 681.



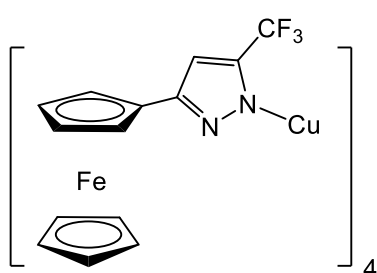
Синтез пиразола HPz⁶. Оранжевые кристаллы. Выход 82%. К ферроценоилтрифторацетону (3,24 г, 10 ммоль), растворенному в 100 мл этанола, по каплям добавляли 85%-ный раствор гидразингидрата (0,85 мл). Смесь перемешивали с обратным холодильником в течение 4 ч, растворитель удаляли в вакууме и продукт перекристаллизовывали из 90%-ного этанола., т.пл. 160°C, m/z (I_{rel}(%)): 320 [M]⁺ (100). ¹H ЯМР(CDCl₃, м.д.), δ = 4.12 (с, 5H, Fc); 4.37 (с, 2H, Fc); 4.58 (с, 2H, Fc); 6.50 (с, 1H, CH);

11.49 (уш.с, 1H, NH). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д.), $\delta = 66.4, 69.6, 69.8, 71.6, 100.2, 121.3$ (кв, CF_3 , $J = 270$ Гц); 143.1 (кв, C^{Pz} , $J = 30$ Гц); 144.5. ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , м.д.), $\delta = 4.11$ (с, 5H, Fc); 4.37 (с, 2H, Fc); 4.61 (с, 2H, Fc), 6.53 (с, 1H, CH); 11.9 (уш. с, 1H, NH). ^{19}F ЯМР (CD_2Cl_2 , м.д.), $\delta = -62.27$. ^{13}C ЯМР (CD_2Cl_2 , м.д.), $\delta = 67.1, 70.1, 70.4, 72.5, 101, 122.1$ (кв, CF_3 , $J = 267$ Гц); 143.8 (кв, C^{Pz} , $J = 38$ Гц); 145.1



[AgPz⁶]₃. Оранжевый порошок. В колбу Шленка в атмосфере аргона снабженную обратным холодильником и защищенной от света алюминиевой фольгой поместили HPz⁶ (0,05 г, 0,156 ммоль) и Ag₂O (0,025 г, 0,108 ммоль) и 5 мл

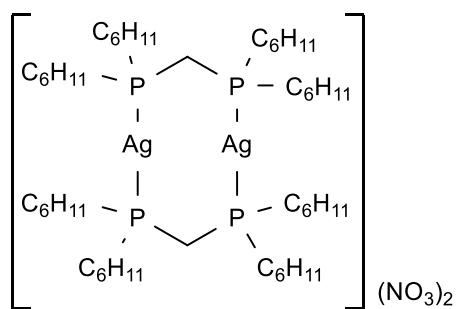
свежеперегнанного бензола. Смесь перемешивали при кипячении в течение 4 часов. После охлаждения фильтровали через целит, и упаривали растворитель. Оранжевый продукт был перекристаллизован из кипящего гексана при быстром охлаждении до 5°C. Выход составил 0,049 г (73%). ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , м.д.), $\delta = 4.10$ (с, 5H, Fc); 4.32 (с, 2H, Fc); 4.75 (с, 2H, Fc); 6.79 (с, 1H, CH). ЯМР ^{19}F (CD_2Cl_2 , м.д.), $\delta = -59,78$ (с), $-60,81$ (с). ^{13}C ЯМР (CD_2Cl_2 , м.д.), $\delta = 67.7, 69.6, 70.3, 77.5, 102.4, 122.0$ (кв, CF_3 , $^1J = 268$ Гц); 144,5 (кв, C^{Pz} , $^3J = 35$ Гц); 153,8. Элементный анализ для $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{Ag}_3\text{F}_9\text{Fe}_3\text{N}_6$ (%) Вычислено/Найдено С 39.4/39.2; Н 2.36/2.25; N 6.6/6.7.



[AgPz⁶]₄. Оранжевый порошок. Выход составил 0.035 г (59%). В колбу Шленка в атмосфере аргона поместили HPz⁶ (0,05 г, 0,156 ммоль) и $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ (0,048 г, 0,156 ммоль) и добавили 5 мл ацетона. Полученную смесь

перемешивли в течение 15 минут, добавили триэтиламин (0,2 мл) и перемешивали реакционную смесь еще в течение 30 мин. Затем добавили 2 мл гексана и отфильтровывали осадок. Растворитель упарили, продукт был перекристаллизован из смеси ацетона и гексана (1:1). ^1H ЯМР (CD_2Cl_2 , 400 МГц), $\delta = 4,10$ (с, 5H, Fc); 4.32 (с, 2H,

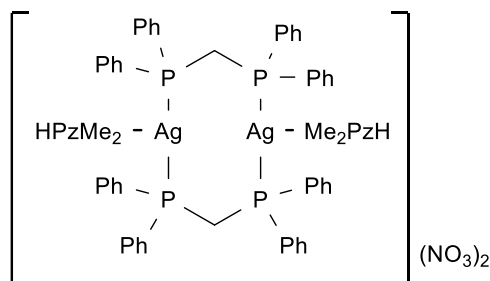
Fc); 4.75 (с, 2H, Fc); 6.79 (с, 1H, CH). ^{19}F ЯМР (CD_2Cl_2 , 376 МГц), $\delta = -61,05$ (с). ^{13}C ЯМР (CD_2Cl_2 , 100 МГц), $\delta = 68.0, 70.1, 70.5, 75.7, 102.6, 121.7$ (кв, CF_3 , $J = 268$ Гц); 144,3 (кв, C^{Pz} , $J = 38$ Гц); 150,8. Элементный анализ для $\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{Cu}_4\text{F}_{12}\text{Fe}_4\text{N}_8$ (%) Вычислено/Найдено С 44.0/44.3; Н 2.63/2.48; N 7.3/7.5.



32a. Бесцветные кристаллы. Выход 154.7 мг (91%).

Смесь AgNO_3 (50 мг, 0.294 ммоль) и бис(дициклогексилфосфино)метана (120 мг, 0,294 ммоль) перемешивали в 5 мл CH_2Cl_2 при комнатной температуре в течение 3 часов. Затем добавили 5 мл н-

гексаном, отфильтровали полученный осадок, промыли 10 мл ацетона и сушили в вакууме. ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , м.д.) $\delta = 1.19\text{--}2.,13$ (м, 88H^{Cy} и 4 CH_2). ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , м.д.) $\delta = 28,8$ (м, 4P). Элементный анализ для $\text{C}_{50}\text{H}_{92}\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_4$ (%) Вычислено/найденно С 51.91/52.01; Н 8.02/8.08; N 2.42/2.40.

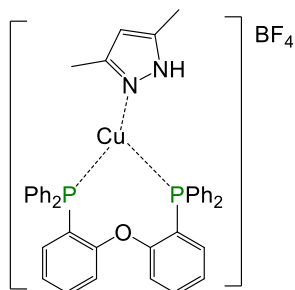


33a. Бесцветные кристаллы. Выход 122.6 мг (68%).

Суспензию AgNO_3 (50 мг, 0.294 ммоль) и 3,5-диметилпиразола (17.3 мг, 0.180 ммоль) перемешивали в 10 мл ацетона в течение одного

часа до образования осадка, затем добавили раствор бис(дициклогексилфосфино)метана (113 мг, 0,294 ммоль) в 3 мл ацетона. Реакционную смесь перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промыли 10 мл CH_2Cl_2 . К полученному раствору добавили 20 мл гексана и выдерживали смесь в холодильнике при температуре около 5°C в течение одного часа. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промыли гексаном, затем обе части осадков объединили и сушили при пониженном давлении. Комплекс получен путем медленной кристаллизации при комнатной температуре из кипящего раствора CH_3CN небольших порций полученного

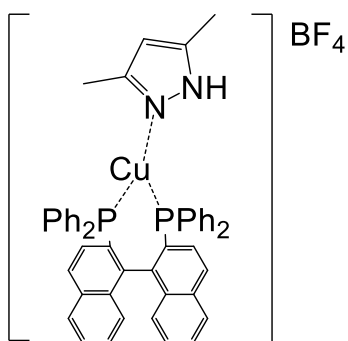
осадка. ^1H ЯМР (CD_3CN , м.д.) $\delta = 2.07$ (с, 6H, CH_3^{Pz}), 3.71 (м, 4H, $\text{CH}_2^{\text{dppm}}$), 5.74 (с, 1H, CH^{Pz}), 7.20–7.44 (м, 40H, Ph^{dppm}), ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , м.д.) $\delta = 7.5$ (м, 4P); ИК (KBr, cm^{-1}) 3201 ($\nu(\text{NH})^{\text{Pz}}$), 3138, 3050, 2922, 2876 ($\nu(\text{CH})$), 1580. Элементный анализ для $\text{C}_{55}\text{H}_{54}\text{Ag}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_4$ (%) Вычислено/Найдено С 54.75/54.07; Н 4.51/4.24; N 4.64/4.60.



30a. Белые кристаллы. Выход 75.2 мг (64 %). Раствор $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ (47 мг, 0.149 ммоль) и 3,5-диметилпиразола (30 мг, 0.311 ммоль) перемешивали в ацетоне (5 мл) в течение одного часа. Суспензию DPEPhos (80.4 мг, 0.149 ммоль) нагревали с обратным холодильником в 4 мл ацетона до растворения всех

твердых веществ, а затем добавили по каплям к смеси $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]/3,5$ -диметилпиразола.

Реакцию перемешивали в течение ночи при комнатной температуре, отделились от образовавшегося осадка фильтрацией. Затем растворитель упаривали и полученное вещество растворили в CH_2Cl_2 (2 мл), добавили гексана (4 мл) и кристаллизовали продукт при -10°C . ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , м.д.) δ 1.78 (с, 3H, CH_3^{Pz}), 2.23 (с, 3H, CH_3^{Pz}), 5.93 (с, 2H, CH^{Pz}), 6.7–7.4 (м, 28H, $\text{CH-Ph}^{\text{DPEPhos}}$); ЯМР ^{19}F (CD_2Cl_2 , м.д.): δ -152.44 (т, BF_4); ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , м.д.) δ -17.55 (с, 2P). ИК (KBr, cm^{-1}): 3314 (уш., $\nu(\text{NH})^{\text{Pz}}$), 3157 ($\nu(\text{CH})^{\text{Pz}}$), 3058, 3003, 2922 ($\nu(\text{CH})^{\text{Ar-Me}}$), 1588, 1576, 1565 ($\nu(\text{CN})^{\text{Pz}}$), 1481, 1461, 1435, 1261, 1218, 1094, 1072, 1028, 998, 743, 697. Элементный анализ для $\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{CuBF}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{O}$ (%) Вычислено/Найдено С 62.81/62.92; Н 4.50/4.71; N 3.57/3.53.

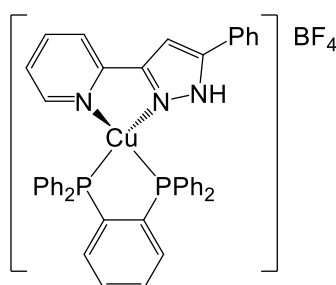


30b. Бесцветные кристаллы. Выход 121.4 мг (88%). Раствор 2,20-бис(дифенилфосфино)-1,10-биснафтила (98,4 мг, 0.158 ммоль) в MeCN (2 мл) по каплям добавили к раствору $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ (50 мг, 0.158 моль) и 3,5-диметилпиразола (15.2 мг, 0.0158 моль) в ацетоне (3 мл). Смесь перемешивали в

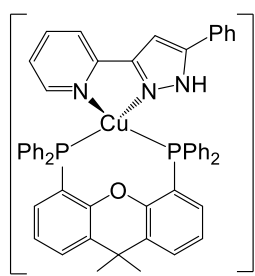
течение ночи при комнатной температуре, полученный осадок отфильтровывали, промыли ацетоном (5 мл) и растворили в CH_2Cl_2 (3 мл). Затем к раствору добавили гексан

(10 мл), отфильтровали полученный осадок, промывали Et₂O и сушили в вакууме. ЯМР ¹H NMR (CD₂Cl₂, м.д.) δ 2.25 (с, 6H, CH₃^{Pz}), 6.04 (уш. с, 1H, CH^{Pz}), 6.60–7.88 (м, 32H, BINAP), 11.31 (уш. с, 1H, NH^{Pz}). ЯМР ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂, м.д.) δ -0.01. ЯМР ¹⁹F (CD₂Cl₂) δ -152.9 (BF₄). Элементный анализ для C₄₉H₄₀CuN₂P₂BF₄ (%) Вычислено/Найдено С, 67.83/67.71; Н, 4.75/4.64; N, 3.19/3.22; P, 7.02/7.13.

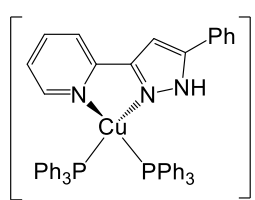
Синтез комплексов 35-38. В колбе Шленка в инертной атмосфере раствор [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ (50 мг, 0.159 ммоль) и 3-(2-пиридил)-5-фенилпиразола (35.1 мг, 0.159 ммоль) перемешивали в ацетоне (4 мл) в течение 30 мин, затем добавили соответствующее количество фосфина (0,159 ммоль для бисфосфинов и 0,318 для PPh₃). Полученный раствор слегка желто-зеленого цвета перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. Растворитель упарили, а полученное вещество растворили в 0.5 мл CH₂Cl₂. К раствору добавили гексан (2 мл) и осаждали маслообразное вещество при -10°C. Затем растворитель декантировали, а маслообразное вещество растирали стеклянной палочкой с 2 мл Et₂O. Растворитель декантировали, продукт сушили при пониженном давлении.

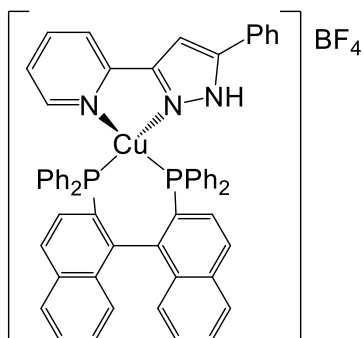


35. Светло-бежевые кристаллы. Выход 98.8 мг (76%). ЯМР ¹H (CD₂Cl₂, м.д.) δ 12.51 (с, 1H, NH^{Pz}), 7.90 (т, 2H, CH^{Py}), 7.88 (с, 1H), 7.78–7.24 (м, 22H, CH^{Ph}); 7.20 (1H, CH^{Pz}), 7.12 (т, 4H), 7.02 (м, 4H). ЯМР ¹⁹F (CD₂Cl₂, м.д.) δ -151,2 (с, BF₄); ЯМР ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂, м.д.) δ -4,68 (уш.с, 2P). ИК (ваз. мас., см⁻¹) 3250 (уш. ν(NH)^{Pz}), 3143 (ν(CH)^{Pz}), 3055, 3037 (ν(CH)^{Ar}), 1606, 1586, 1570 (ν (CN)^{N^N}). Элементный анализ для C₄₄H₃₅BF₄CuN₃P₂ (%) Вычислено/Найдено С 64.60/64.30; Н 4.31/4.50; N 5.14/5.01.


36. Желтоватые кристаллы. Выход 132.7 мг (88%). ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , м.д.) δ 12.11 (с, 1H, NH^{Pz}), 7.91 (т, 2H, CH^{Py}), 7.71 (т, 4H), 7.45 (т, 4H), 7.39–7.05 (м, 20H, Ph), 6.92 (т, 2H), 7.82 (т, 2H), 6.57 (д, 2H). ЯМР ^{19}F (CD_2Cl_2 , м.д.): δ -151,14 (с, BF_4^-); ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , м.д.): δ -13,27 (уш.с., 2P). ИК (ваз. мас., cm^{-1}) 3255 (уш.с, $\nu(\text{NH})^{\text{Pz}}$), 3145 ($\nu(\text{CH})^{\text{Pz}}$), 3056, 3037 ($\nu(\text{CH})^{\text{Ar}}$), 1604, 1586, 1570 ($\nu(\text{CN})^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$). Элементный анализ для $\text{C}_{53}\text{H}_{43}\text{BF}_4\text{CuN}_3\text{OP}_2$ (%): Вычислено/Найдено С 66.99/66.89; Н 4.56/4.44; N 4.42/4.74.

37. Желтоватые кристаллы. Выход 125.67 мг (87%). ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , м.д.) δ = 12.1 (уш. с, 1H, NH^{Pz}), 7.97 (с, 1H), 7.89 (т, 2H $^{\text{Py}}$), 7.73 (д, 2H), 7.61–7.11 (м, 22H), 7.07 (д, 4H) 6,98 (т, 2H), 6.89 (м, 3H), 6.74 (т, 2H). ЯМР ^{19}F (CD_2Cl_2) δ -151.03 (с, BF_4^-); ЯМР ^{31}P (CD_2Cl_2 , м.д.) δ -12,61 (с, 2P). ИК (ваз. мас., cm^{-1}) 3305 (уш., $\nu(\text{NH})^{\text{Pz}}$), 3143 ($\nu(\text{CH})^{\text{Pz}}$), 3055, 3051 ($\nu(\text{CH})^{\text{Ar}}$), 1605, 1588, 1570 ($\nu(\text{CN})^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$). Элементный анализ для $\text{C}_{50}\text{H}_{39}\text{BF}_4\text{CuN}_3\text{OP}_2$ (%):Вычислено/Найдено С 65.98/65.90; Н 4.32/4.45; N 4.62/4.48.


38. Светло-бежевые кристаллы. Выход 115.1 мг (81%). ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , м.д.) δ 12.98 (с, 1H, NH^{Pz}), 7.88 (т, 2H, CH^{Py}), 7.79 (д, 1H), 7.70 (д, 2H), 7.58 (т, 2H), 7.52 (м, 2H), 7.45–7.31 (м, 10H, $^{\text{Ph}}$), 7.45–7.31 (м, 10H, CH^{Ph}), 7.31–7.16 (м, 20H, $^{\text{Ph}}$), 7.1 (с, 1H); ЯМР ^{19}F (CD_2Cl_2 , м.д.) δ -151.33 (с, BF_4^-); ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , м.д.) δ 1.78 (с, 2P). ИК (ваз. мас., cm^{-1}) 3265 (уш., $\nu(\text{NH})^{\text{Pz}}$), 3142 ($\nu(\text{CH})^{\text{Pz}}$), 3054, 3039 ($\nu(\text{CH})^{\text{Ar}}$), 1604, 1587, 1570 ($\nu(\text{CN})^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$). Элементный анализ для $\text{C}_{50}\text{H}_{41}\text{BF}_4\text{CuN}_3\text{P}_2$ (%): Вычислено/Найдено С 67.01/66.79; Н 4.61/4.85; N 4.69/4.49.



39. Желтоватые кристаллы. Выход 143.6 мг (91%). В колбе Шленка в инертной атмосфере раствор $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ (50 мг, 0,159 ммоль) и 3-(2'-пиридил)-5-фенилпиразола (35.1 мг, 0.159 ммоль) перемешивали в ацетоне (4 мл) в течение 30 мин, затем к полученному раствору добавили BINAP (98.8

мг, 0.159 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. Полученный осадок отфильтровывали, промыли ацетоном (3 мл) и гексаном (5 мл). Продукт высушивали под вакуумом. ЯМР ^1H ЯМР (CD_3CN , м.д.) δ 12.51 (уш. с., 1H, NH^{Pz}), 8.10 (м, 2H, CH^{Py}), 7.89 (т, 2H), 7.74 (д, 2H), 7.64 (т, 2H), 7.61-7.20 (м, 20H, Ph), 7.20-6.9 (м, 6H), 6.85 (д, 2H), 6.77 (д, 2H), 6.61 (м, 4H); ЯМР ^{19}F (CD_3CN , м.д.) δ -151.73 (с, BF_4^-); ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , м.д.) δ = 0.68 (с, 2P). ИК (ваз. Мас., cm^{-1}) 3250 (уш., $\nu(\text{NH})^{\text{Pz}}$), 3146 ($\nu(\text{CH})^{\text{Pz}}$), 3054, 3036, ($\nu(\text{CH})^{\text{Ar}}$), 1604, 1586, 1574 ($\nu(\text{CN})^{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$). Элементный анализ для $\text{C}_{58}\text{H}_{43}\text{BF}_4\text{CuN}_3\text{P}_2$ (%) Вычислено/Найдено С 70.06/69.87; Н 4.36/4.75; N 4.23/4.04.

ВЫВОДЫ

1. Установлены основные принципы формирования супрамолекулярных агрегатов на основе циклических пиразолатных комплексов (ЦПК) меди(I) и серебра(I) за счет нековалентных взаимодействий. Показана связь строения комплексов в растворе со структурой агрегатов в твердом состоянии.
2. Показано как структура комплексов на основе ЦПК определяет люминесцентные характеристики. Например, при образовании агрегатов органических люминофоров (производные 1,1'-бифенила, изокумарины, халконы) с ЦПК серебра(I) в твердом состоянии происходит активация триплетной эмиссии. Стабилизация геометрии молекулы гостя за счет невалентных взаимодействий в комплексе с ЦПК уменьшает безызлучательную релаксацию, и позволяет увеличить эффективность светоиспускания.
3. Установлено влияние металла в ЦПК на характер взаимодействия с терминальными алкинами. Показано, что пиразолат-анион выступает в качестве акцептора протона. Медь(I) координируется по η^2 -типу к тройной связи, что приводит к ее активации для реакций присоединения. В случае серебросодержащего аналога за счет реакции обмена мостиковых лигандов-противоионов $Pz^- \rightarrow PhC \equiv C^-$ происходит образование новых метал-этинидных комплексов, которые являются перспективными супрамолекулярными синтонами.
4. Впервые были синтезированы и охарактеризованы смешаннолигандные металл-пиразолатные комплексы состава $[MPz]_n L_x$ ($n=1-5$) с производными 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина, монодентантными фосфинами (PPh_3 , PCu_3) и бисфосфинами (производные бис(фосфино)метана и 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцена). Установлена взаимосвязь между мольным соотношением атомов металла в ЦПК и азот- или фосфорсодержащих лигандов со структурой и размерностью получаемого металлокомплекса.

5. Показано, что в комплексах с производными бис(фосфино)метана и $[\text{Cr}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ наблюдается искажение исходной планарной структуры ЦПК за счет мостиковой координации к двум атомам металла. Искажение в координационной сфере металла делает возможным обратное донирование электронной плотности с металла на фосфорсодержащий лиганд, что приводит к значительному росту стабильности данного типа комплексов.
6. Впервые для металл-пиразолатных систем установлено явление термически-активированной замедленной флуоресценции (ТАЗФ) на примере комплексов ЦПК меди(I) с производными бис(фосфино)метана $\{[\text{MPz}]_3(\text{dRpm})\}$ (R = фенил, циклогексил). Показано, что замена арильного заместителя при атоме фосфора на алкильный позволяет увеличить квантовый выход люминесценции в два раза за счет исключения неэффективного испускания с $^3\text{ЛЦ}^{\text{Ph}}$ состояний.
7. Получены новые пиразолы с трифениламиновым, карбазольным фрагментами и ЦПК Ag(I) на их основе. Впервые установлена люминесценция для данного класса комплексов в растворе при комнатной температуре. Показано, что трифениламинный заместитель способен участвовать в эффективном переносе заряда на пиразолатный фрагмент даже в отсутствии копланарности, что обуславливает эффективность светоиспускания в растворе.
8. На примере тетраэдрических смешаннолигандных комплексов меди(I) на основе 1*H*-(пиразол-3-ил)пиридина и хелатирующих бисфосфинов показана зависимость эффективности светоиспускания от стерической нагрузки металлоцентра. Показано, что варьирование бисфосфиновых лигандов не менее эффективно, чем синтетическая модификация $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ лиганда.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Baranova K. F., **Titov A. A.**, Shakirova J. R., Baigildin V. A., Smol'yakov A. F., Valyaev D. A., Ning G. H., Filippov O. A., Tunik S. P., Shubina E. S. Substituents' Effect on the Photophysics of Trinuclear Copper(I) and Silver(I) Pyrazolate-Phosphine Cages // *Inorg. Chem.* – 2024. – V. 63. – P. 16610-16621. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.4c00751.
2. **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Chernyadyev A. Y., Godovikov I. A., Filippov O. A., Shubina E. S. Pyrazolate vs. phenylethynide: direct exchange of the anionic bridging ligand in a cyclic trinuclear silver complex // *Chem. Commun.* – 2024. – V. 60. – P. 847-850. DOI: 10.1039/D3CC05659G.
3. Е. М. Титова, **А. А. Титов**, Е. С. Шубина, Функционализированные пиразолилпиридиновые лиганды в дизайне металлокомплексов с настраиваемыми свойствами // *Успехи химии.* – 2023. – Т. 92. - RCR5099. DOI: 10.59761/RCR5099.
4. Yakovlev G. B., **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Chernyadyev A. Y., Filippov O. A., Shubina E. S. Tetranuclear Copper(I) and Silver(I) Pyrazolate Adducts with 1,1'-Dimethyl-2,2'-bibenzimidazole: Influence of Structure on Photophysics // *Molecules.* – 2023. – V. 28. – P. 1189. DOI: 10.3390/molecules28031189.
5. Olbrykh A., **Titov A.**, Smol'yakov A., Filippov O., Shubina E. S. Exploring the Interaction of Pyridine-Based Chalcones with Trinuclear Silver(I) Pyrazolate Complex // *Inorganics.* – 2023. – V. 11. – P. 175. DOI: 10.3390/inorganics11040175.
6. **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Godovikov I. A., Yu. Chernyadyev A., Molotkov A. P., Loginov D. A., Filippov O. A., Belkova N. V., Shubina E. S. The role of weak intermolecular interactions in photophysical behavior of isocoumarins on the example of their interaction with cyclic trinuclear silver(I) pyrazolate // *Inorg. Chim. Acta.* – 2022. – V. 539. – P. 121004. DOI: 10.1016/j.ica.2022.121004.

7. **Титов А. А.**, Смольяков А. Ф., Филиппов О. А., Белкова Н. В., Шубина Е. С. Галоген или арен: комплексообразование 4,4'-дибромбифенила с трехчленным макроциклом серебра(I) // Коорд. Хим. – 2022. – Т. 48. – С. 598-604. DOI: 10.31857/S0132344X22100097.
8. Emashova S. K., **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Chernyadyev A. Y., Godovikov I. A., Godovikova M. I., Dorovatovskii P. V., Korlykov A. A., Filippov O. A., Shubina E. S. Emissive silver(i) cyclic trinuclear complexes with aromatic amine donor pyrazolate derivatives: way to efficiency // Inorg. Chem. Front. – 2022. – V. 9. – P. 5624-5634. DOI: 10.1039/d2qi01648f.
9. **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Filippov O. A. Heterobimetallic Silver(I) and Copper(I) pyrazolates supported with 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene // J. Organomet. Chem. – 2021. – V. 942. – P. 121813. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.121813.
10. **Titov A. A.**, Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Averin A. A., Shubina E. S. New mix-ligand copper(I) and copper(II) pyrazolate complexes with 2,2'-bipyridine // Mendeleev Commun. – 2021. – V. 31. – P. 170-172. DOI: 10.1016/j.mencom.2021.03.008.
11. Baranova K. F., **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Chernyadyev A. Y., Filippov O. A., Shubina E. S. Mononuclear Copper(I) 3-(2-pyridyl)pyrazole Complexes: The Crucial Role of Phosphine on Photoluminescence // Molecules.– 2021. – V. 26. – P. 6869. DOI: 10.3390/molecules26226869.
12. Larionov V. A., Stashneva A. R., **Titov A. A.**, Lisov A. A., Medvedev M. G., Smol'yakov A. F., Tsedilin A. M., Shubina E. S., Maleev V. I. Mechanistic study in azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) catalyzed by bifunctional trinuclear copper(I) pyrazolate complex: Shift in rate-determining step // J. Catal. – 2020. – V. 390. – P. 37-45. DOI: 10.1016/j.jcat.2020.07.010.
13. Baranova K. F., **Titov A. A.**, Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Averin A. A., Shubina E. S. Dinuclear Silver(I) Nitrate Complexes with Bridging Bisphosphinomethanes:

Argentophilicity and Luminescence // Crystals – 2020. – V. 10. – P. 881. DOI: 10.3390/cryst10100881.

14. **Titov A. A.**, Larionov V. A., Smol'yakov A. F., Godovikova M. I., Titova E. M., Maleev V. I., Shubina E. S. Interaction of a trinuclear copper(i) pyrazolate with alkynes and carbon-carbon triple bond activation // Chem. Commun. – 2019. – V. 55. – P. 290-293. DOI: 10.1039/C8CC08592G.

15. **Titov A. A.**, Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Godovikov I. A., Shakirova J. R., Tunik S. P., Podkorytov I. S., Shubina E. S. Luminescent Complexes of the Trinuclear Silver(I) and Copper(I) Pyrazolates Supported with Bis(diphenylphosphino)methane // Inorg. Chem. – 2019. – V. 58. – P. 8645-8656. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00991.

16. **Titov A. A.**, Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Baranova K. F., Titova E. M., Averin A. A., Shubina E. S. Dinuclear Cu^I and Ag^I Pyrazolates Supported with Tertiary Phosphines: Synthesis, Structures, and Photophysical Properties // Eur. J. Inorg. Chem. – 2019. – V. 2019. – P. 821-827. DOI: 10.1002/ejic.201801318.

17. **Titov A. A.**, Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Averin A. A., Shubina E. S. Synthesis, structures and luminescence of multinuclear silver(I) pyrazolate adducts with 1,10-phenanthroline derivatives // Dalton Trans. – 2019. – V. 48. – P. 8410-8417. DOI: 10.1039/C9DT01355E.

18. **Titov A. A.**, Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Averin A. A., Shubina E. S. Copper(I) complex with BINAP and 3,5-dimethylpyrazole: synthesis and photoluminescent properties // Mendeleev Commun. – 2019. – V. 29. – P. 570-572. DOI: 10.1016/j.mencom.2019.09.031.

19. Emashova S. K., **Titov A. A.**, Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Titova E. M., Epstein L. M., Shubina E. S. Luminescent Ag^I Complexes with 2,2'-Bipyridine Derivatives Featuring [Ag-(CF₃)₂Pyrazolate]₄ Units // Eur. J. Inorg. Chem. – 2019. – V. 2019. – P. 4855-4861. DOI: 10.1002/ejic.201901050.

20. **A. A. Titov**, O. A. Filippov, L. M. Epstein, N. V. Belkova, E. S. Shubina, Macrocyclic copper(I) and silver(I) pyrazolates: Principles of supramolecular assemblies with Lewis bases // *Inorg. Chim. Acta.* – 2018. – V. 470. – P. 22-35. DOI: 10.1016/j.ica.2017.07.015.
21. **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Baranova K. F., Filippov O. A., Shubina E. S. Synthesis, structures and photophysical properties of phosphorus-containing silver 3,5-bis(trifluoromethyl)pyrazolates // *Mendeleev Commun.* – 2018. – V. 28. – P. 387-389. DOI: 10.1016/j.mencom.2018.07.015.
22. **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Filippov O. A., Godovikov I. A., Muratov D. A., Dolgushin F. M., Epstein L. M., Shubina E. S. Supramolecular Design of the Trinuclear Silver(I) and Copper(I) Metal Pyrazolates Complexes with Ruthenium Sandwich Compounds via Intermolecular Metal- π Interactions // *Cryst. Growth. Des.* – 2017. – V. 17. – P. 6770-6779. DOI: 10.1021/acs.cgd.7b01351.
23. **Титов А.А.**, Смоляков А.Ф., Родионов А.Н., Косенко И.Д., Гусева Е.А., Зубавичус Я.В., Дороватовский П.В., Филиппов О.А., Шубина Е.С. Ферроценсодержащие трех и четырехъядерные циклические пиразолаты меди(I) и серебра(I) // *Изв. АН, Сер. Хим.* – 2017. – № 9. – С. 1563–1568. DOI: 10.1007/s11172-017-1925-2.
24. **Titov A. A.**, Guseva E. A., Filippov O. A., Babakhina G. M., Godovikov I. A., Belkova N. V., Epstein L. M., Shubina E. S. The Role of Weak Interactions in Strong Intermolecular M...Cl Complexes of Coinage Metal Pyrazolates: Spectroscopic and DFT Study // *J. Phys. Chem. A.* – 2016. – V. 120. – P. 7030-7036. DOI: 10.1021/acs.jpca.6b06579.
25. Filippov O. A., **Titov A. A.**, Guseva E. A., Loginov D. A., Smol'yakov A. F., Dolgushin F. M., Belkova N. V., Epstein L. M., Shubina E. S. Remarkable Structural and Electronic Features of the Complex Formed by Trimeric Copper Pyrazolate with Pentaphosphaferrocene // *Chem. Eur. J.* – 2015. – V. 21. – P. 13176-13180. DOI: 10.1002/chem.201502085.
26. Tsupreva V. N., **Titov A. A.**, Filippov O. A., Bilyachenko A. N., Smol'yakov A. F., Dolgushin F. M., Agapkin D. V., Godovikov I. A., Epstein L. M., Shubina E. S. Peculiarities of

the Complexation of Copper and Silver Adducts of a 3,5-Bis(trifluoromethyl)pyrazolate Ligand with Organoiron Compounds // Inorganic Chemistry. – 2011. – V. 50. – P. 3325-3331. DOI: 10.1021/ic102132v.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pedersen C. J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts // J. Am. Chem. Soc. – 1967. – Vol. 89. – P. 2495-2496.
2. Pedersen C. J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts // J. Am. Chem. Soc. – 1967. – Vol. 89. – P. 7017-7036.
3. Kaempf B., Raynal S., Collet A., Schué F., Boileau S., Lehn J.-M. Dissolution of Alkali Metals in Aromatic Hydrocarbon Solvents by Cryptate Formation // Angew. Chem. Int. Ed. – 1974. – Vol. 13. – P. 611-612.
4. Kirch M., Lehn J.-M. Selective Transport of Alkali Metal Cations through a Liquid Membrane by Macrobicyclic Carriers // Angew. Chem. Int. Ed. – 1975. – Vol. 14. – P. 555-556.
5. Cram D. J. The Design of Molecular Hosts, Guests, and Their Complexes // Science. – 1988. – Vol. 240. – P. 760-767.
6. Moran J. R., Karbach S., Cram D. J. Cavitands: synthetic molecular vessels // J. Am. Chem. Soc. – 1982. – Vol. 104. – P. 5826-5828.
7. Cram D. J., Karbach S., Kim Y. H., Baczynskyj L., Kallemeyn G. W. Shell closure of two cavitands forms carcerand complexes with components of the medium as permanent guests // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – Vol. 107. – P. 2575-2576.
8. Shinkai S., Ogawa T., Nakaji T., Kusano Y., Nanabe O. Photocontrolled extraction ability of azobenzene-bridged azacrown ether // Tetrahedron Lett. – 1979. – Vol. 20. – P. 4569-4572.
9. Pedersen C. J. Macrocyclic polyether sulfides // J. Org. Chem. – 1971. – Vol. 36. – P. 254-257.

10. Gokel G. W., Dishong D. M., Diamond C. J. Lariat ethers. Synthesis and cation binding of macrocyclic polyethers possessing axially disposed secondary donor groups // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1980. – Vol. 22. – P. 1053-1054.
11. Cram D. J., Lein G. M. Host-guest complexation. 36. Spherand and lithium and sodium ion complexation rates and equilibria // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – Vol. 107. – P. 3657-3668.
12. Gutsche C. D. Calixarenes // Acc. Chem. Res. – 1983. – Vol. 16. – P. 161-170.
13. Cram D. J., Karbach S., Kim Y. H., Baczynskyj L., Marti K., Sampson R. M., Kallemeyn G. W. Host-guest complexation. 47. Carcerands and carcaplexes, the first closed molecular container compounds // J. Am. Chem. Soc. – 1988. – Vol. 110. – P. 2554-2560.
14. Christinat N., Scopelliti R., Severin K. A new method for the synthesis of boronate macrocycles // Chem. Commun. – 2004. – Vol. 10. – P. 1158-1159.
15. Ball M. C., Brown D. S., Massey A. G., Wickens D. A. A reinvestigation of o-phenylenemercurials: IV. Adducts of perfluorotribenzo[b,e,b][1,4,7]trimercuronin and the crystal and molecular structure of its 1 : 1 4-phenylpyridine solvate // J. Organomet. Chem.– 1981. – Vol. 206. – P. 265-277.
16. Hawthorne M. F., Yang X., Zheng Z. Host-guest chemistry of an ion-complexation by macrocyclic multidentate Lewis acids // Pure Appl. Chem.– 1994. – Vol. 66. – P. 245-254.
17. Hawthorne M. F., Zheng Z. Recognition of Electron-Donating Guests by Carborane-Supported Multidentate Macrocyclic Lewis Acid Hosts: Mercuracarborand Chemistry // Acc. Chem. Res. – 1997. – Vol. 30. – P. 267-276.
18. Lee H., Knobler C. B., Hawthorne M. F. Octahedral Coordination of Halide Ions (I-, Br-, Cl-) Sandwich Bonded with Tridentate Mercuracarborand-3 Receptors // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – Vol. 123. – P. 8543-8549.

19. Shur V. B., Tikhonova I. A., Dolgushin F. M., Yanovsky A. I., Struchkov Y. T., Volkonsky A. Y., Solodova E. V., Panov S. Y., Petrovskii P. V., Vol'pin M. E. Crown compounds for anions. A spinning top-shaped complex of cyclic pentameric perfluoroisopropylidenemercury with two chloride anions // *J. Organomet. Chem.* – 1993. – Vol. 443. – P. C19-C21.
20. Шур В. Б., Тихонова И. А., Долгушин Ф. М., Яновский А. И., Стручков Ю. Т., Волконский А. Ю., Петровский П. В., Солодова Е. В., Панов С. Ю., Вольпин М. Е. Краун-соединения для анионов. Комплекс циклической пентамерной перфторизопрпилиден-ртути с двумя бромид-анионами, имеющий форму волчка // *ДАН.* – 1993. – Т. 328. – С. 339-341.
21. Shur V. B., Tikhonova I. A., Yanovsky A. I., Struchkov Y. T., Petrovskii P. V., Panov S. Y., Furin G. G., Vol'pin M. E. Crown compounds for anions. Unusual complex of trimetric perfluoro-*o*-phenylenemercury with the bromide anion having a polydecker sandwich structure // *J. Organomet. Chem.* – 1991. – Vol. 418. – P. C29-C32.
22. Шур В.Б., Тихонова И.А., Яновский А.И., Стручков Ю.Т., Петровский П.В., Панов С.Ю., Фурин Г.Г., Вольпин М.Е. Полипалубный сэндвичевый комплекс тримерной перфтор-*о*-фениленртути с иодид-анионом // *ДАН.* – 1991. – Т. 321. – С. 1002-1004.
23. Чистяков А. Л., Станкевич И. В., Гамбарян Н. П., Тихонова И. А., Шур В. Б. Краун-соединения для анионов. Природа химических связей в комплексах галогенид-анионов с циклической тримерной перфтор-*о*-фениленртутью и некоторыми ее аналогами /АН, Сер. Хим. – 1995. – 1035-1042.
24. Tikhonova I. A., Dolgushin F. M., Yanovsky A. I., Struchkov Y. T., GavriloVA A. N., Saitkulova L. N., Shubina E. S., Epstein L. M., Furin G. G., Shur V. B. Crown compounds for anions. A polymeric complex of cyclic trimeric perfluoro-*o*-phenylenemercury with thiocyanate anion containing an infinite helical chain of alternating molecules of mercury-containing macrocycle and SCN⁻ions // *J. Organomet. Chem.* – 1996. – Vol. 508. – P. 271-273.

25. Shubina E. S., Tikhonova I. A., Bakhmutova E. V., Dolgushin F. M., Antipin M. Y., Bakhmutov V. I., Sivaev I. B., Teplitskaya L. N., Chizhevsky I. T., Pisareva I. V., Bregadze V. I., Epstein L., Shur V. B. Crown Compounds for Anions: Sandwich and Half-Sandwich Complexes of Cyclic Trimeric Perfluoro-o-phenylenemercury with Polyhedral $\text{closo-[B}_{10}\text{H}_{10}]_2^-$ and $\text{closo-[B}_{12}\text{H}_{12}]_2^-$ Anions // Chem. Eur. J. – 2001. – Vol. 7. – P. 3783-3790.
26. Tikhonova I. A., Dolgushin F. M., Yanovsky A. I., Starikova Z. A., Petrovskii P. V., Furin G. G., Shur V. B. Complexation of cyclic trimeric perfluoro-o-phenylenemercury with nitriles. A remarkable sensitivity of the composition and structure of the resulting complexes to the nature of a nitrile // J. Organomet. Chem. – 2000. – Vol. 613. – P. 60-67.
27. Tikhonova I. A., Dolgushin F. M., Tugashov K. I., Petrovskii P. V., Furin G. G., Shur V. B. Coordination chemistry of polymercuramacrocycles. Complexation of cyclic trimeric perfluoro-o-phenylenemercury with neutral oxygenous Lewis bases // J. Organomet. Chem. – 2002. – Vol. 654. – P. 123-131.
28. King J. B., Tsunoda M., Gabbai F. P. Complexation of aldehydes and ketones by trimeric perfluoro-ortho-phenylene mercury, a tridentate Lewis acid // Organometallics. – 2002. – Vol. 21. – P. 4201-4205.
29. Omary M. A., Kassab R. M., Haneline M. R., Elbjeirami O., Gabbai F. P. Enhancement of the Phosphorescence of Organic Luminophores upon Interaction with a Mercury Trifunctional Lewis Acid // Inorg. Chem. – 2003. – Vol. 42. – P. 2176-2178.
30. Tsunoda M., Gabbai F. P. $\mu_6\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ As a New Bonding Mode for Benzene // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – Vol. 122. – P. 8335-8336.
31. Haneline M. R., Tsunoda M., Gabbai F. P. π -Complexation of Biphenyl, Naphthalene, and Triphenylene to Trimeric Perfluoro-ortho-phenylene Mercury. Formation of Extended Binary

Stacks with Unusual Luminescent Properties // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – Vol. 124. – P. 3737-3742.

32. Tugashov K. I., Yunusov S. M., Kalyuzhnaya E. S., Dolgushin F. M., Peregudov A. S., Klemenkova Z. S., Minacheva M. K., Tikhonova I. A., Shur V. B. Coordination Chemistry of Anticrowns. Synthesis and Structures of Complexes of the Perfluorinated Three-Mercury Anticrown ($\text{o-C}_6\text{F}_4\text{Hg}$)₃ with Monohalogenobenzenes // Eur. J. Inorg. Chem. – 2019. – Vol. 2019. – P. 5018-5024.

33. Тугашов К. И., Юнусов С. М., Калюжная Е. С., Долгушин Ф. М., Тихонова И. А., Шур В. Б. Координационная химия антикраунов. Необычный комплекс перфторированного трехртутного антикрауна ($\text{o-C}_6\text{F}_4\text{Hg}$)₃ с п-бромтолуолом и 1,2-дихлорэтаном // Изв. АН, Сер. Хим. – 2020. – № 6. – С. 1195-1198.

34. Tugashov K. I., Gribanyov D. A., Dolgushin F. M., Smol'yakov A. F., Peregudov A. S., Klemenkova Z. S., Barakovskaya I. G., Tikhonova I. A., Shur V. B. Coordination Chemistry of Anticrowns. Interaction of the Perfluorinated Three-Mercury Anticrown ($\text{o-C}_6\text{F}_4\text{Hg}$)₃ with Azacrowns // Organometallics. – 2019. – Vol. 38. – P. 2910-2918.

35. Тихонова И. А., Долгушин Ф. М., Тугашов К. И., Петровский П. В., Антипин М.Ю., Шур В.Б. Связывание ферроцена циклической тримерной перфтор-*о*-фениленртутью. Синтез и структура первого двухпалубного сэндвичевого комплекса сэндвича // Изв. АН, Сер. Хим. – 2004. – С. 2754-2756.

36. Haneline M. R., Gabbaï F. P. Electrophilic Double-Sandwiches Formed by Interaction of [Cp₂Fe] and [Cp₂Ni] with the Tridentate Lewis Acid [($\text{o-C}_6\text{F}_4\text{Hg}$)₃] // Angew. Chem. Int. Ed. – 2004. – Vol. 43. – P. 5471-5474.

37. Тугашов К. И., Юнусов С. М., Калюжная Е. С., Долгушин Ф. М., Яковенко А. А., Тихонова И. А., Шур В. Б. // Координационная химия антикраунов. Синтез и строение

комплекса циклической тримерной перфтор-*o*-фениленртути (*o*-C₆F₄Hg)₃ с гексакарбонилем вольфрама // Изв. АН. Сер. Хим. – 2018. – №. 1 – С. 45-49.

38. Burini A., Fackler J. P., Galassi R., Grant T. A., Omary M. A., Rawashdeh-Omary M. A., Pietroni B. R., Staples R. J. Supramolecular chain assemblies formed by interaction of a pi molecular acid complex of mercury with pi-base trinuclear gold complexes // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – Vol. 122. – P. 11264-11265.

39. Burini A., Fackler J. P., Galassi R., Macchioni A., Omary M. A., Rawashdeh-Omary M. A., Pietroni B. R., Sabatini S., Zuccaccia C. ¹⁹F, ¹H-HOESY and PGSE NMR Studies of Neutral Trinuclear Complexes of AuI and Hg^{II}: Evidence for Acid–Base Stacking in Solution // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – Vol. 124. – P. 4570-4571.

40. Rozhkov A. V., Katlenok E. A., Zhmykhova M. V., Kuznetsov M. L., Khrustalev V. N., Tugashov K. I., Bokach N. A., Kukushkin V. Y. Spodium bonding to anticrown-Hg₃boosts phosphorescence of cyclometalated-Pt^{II} complexes // Inorg. Chem. Front. – 2023. – Vol. 10. – P. 493-510.

41. Vaughan L. G. Organogold chemistry. III. 2-Pyridylgold(I) // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – Vol. 92. – P. 730-731.

42. Trofimenko S. Coordination chemistry of pyrazole-derived ligands // Chem. Rev. – 1972. – Vol. 72. – P. 497-509.

43. Monica G. L., Ardizzoia G. A. The Role of the Pyrazolate Ligand in Building Polynuclear Transition Metal Systems // Prog. Inorg. Chem. – 2007. – Vol. 46. – P. 151-238.

44. Mohamed A. A. Advances in the coordination chemistry of nitrogen ligand complexes of coinage metals // Coord. Chem. Rev. – 2010. – Vol. 254. – P. 1918-1947.

45. Pettinari C., Tăbăcaru A., Galli S. Coordination polymers and metal–organic frameworks based on poly(pyrazole)-containing ligands // Coord. Chem. Rev. – 2016. – Vol. 307. – P. 1-31.

46. Maspero A., Brenna S., Galli S., Penoni A. Synthesis and characterisation of new polynuclear copper(I) pyrazolate complexes and their catalytic activity in the cyclopropanation of olefins // *J. Organomet. Chem.* – 2003. – Vol. 672. – P. 123-129.
47. Galassi R., Simon O. C., Burini A., Tosi G., Conti C., Graiff C., Martins N. M. R., Guedes da Silva M. F. C., Pombeiro A. J. L., Martins L. M. D. R. S. Copper(I) and copper(II) metallacycles as catalysts for microwave assisted selective oxidation of cyclohexane // *Polyhedron*. – 2017. – Vol. 134. – P. 143-152.
48. Tu B., Pang Q., Xu H., Li X., Wang Y., Ma Z., Weng L., Li Q. Reversible Redox Activity in Multicomponent Metal–Organic Frameworks Constructed from Trinuclear Copper Pyrazolate Building Blocks *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – Vol. 139. – P. 7998-8007.
49. Belda R., Pitarch-Jarque J., Soriano C., Llinares J. M., Blasco S., Ferrando-Soria J., Garcia-Espana E. Intermolecular binding modes in a novel [1 + 1] condensation 1H-pyrazole azamacrocycle: a solution and solid state study with evidence for CO₂ fixation // *Inorg Chem.* – 2013. – Vol. 52. – P. 10795-10803.
50. Galassi R., Ricci S., Burini A., Macchioni A., Rocchigiani L., Marmottini F., Tekarli S. M., Nesterov V. N., Omary M. A. Solventless Supramolecular Chemistry via Vapor Diffusion of Volatile Small Molecules upon a New Trinuclear Silver(I)-Nitrated Pyrazolate Macrometallocyclic Solid: An Experimental/Theoretical Investigation of the Dipole/Quadrupole Chemisorption Phenomena // *Inorg. Chem.* – 2013. – Vol. 52. – P. 14124-14137.
51. Meyer F., Jacobi A., Zsolnai L. Pyrazolate-Based Oligonuclear Copper and Silver Complexes with N/S Coordination Spheres // *Chemische Berichte*. – 1997. – Vol. 130. – P. 1441-1447.
52. Kumar Singh A., van der Vlugt J. I., Demeshko S., Dechert S., Meyer F. Bis(terdentate) Pyrazole/Pyridine Ligands: Synthesis, Crystal Structures and Magnetic Properties of Bridged

Binuclear and Tetranuclear Copper(II) Complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2009. – Vol. 2009. – P. 3431-3439.

53. Castro I., Calatayud M. L., Barros W. P., Carranza J., Julve M., Lloret F., Marino N., De Munno G. Ligand effects on the structure and magnetic properties of alternating copper(II) chains with 2,2'-bipyrimidine- and polymethyl-substituted pyrazolates as bridging ligands // *Inorg. Chem.* – 2014. – Vol. 53. – P. 5759-5771.

54. Pitarch-Jarque J., Belda R., Lloret F., Ferrando-Soria J., Navarro P., Lopera A., Garcia-Espana E. "3 + 1 = 6 + 2" in Cu(II) coordination chemistry of 1H-pyrazole aza cryptands // *Dalton Trans.* – 2015. – Vol. 44. – P. 3378-3383.

55. Han L.-L., Wang S.-N., Jagličić Z., Zeng S.-Y., Zheng J., Li Z.-H., Chen J.-S., Sun D. Synthesis, structural versatility and magnetic properties of a series of copper(II) coordination polymers based on bipyrazole and various dicarboxylate ligands // *CrystEngComm.* – 2015. – Vol. 17. – P. 1405-1415.

56. Dias H. V., Diyabalanage H. V., Eldabaja M. G., Elbjeirami O., Rawashdeh-Omary M. A., Omary M. A. Brightly phosphorescent trinuclear copper(I) complexes of pyrazolates: substituent effects on the supramolecular structure and photophysics // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127. – P. 7489-7501.

57. Omary M. A., Rawashdeh-Omary M. A., Gonser M. W. A., Elbjeirami O., Grimes T., Cundari T. R., Diyabalanage H. V. K., Gamage C. S. P., Dias H. V. R. Metal Effect on the Supramolecular Structure, Photophysics, and Acid–Base Character of Trinuclear Pyrazolato Coinage Metal Complexes // *Inorg. Chem.* – 2005. – Vol. 44. – P. 8200-8210.

58. Zhang J.-P., Zhang Y.-B., Lin J.-B., Chen X.-M. Metal Azolate Frameworks: From Crystal Engineering to Functional Materials // *Chem. Rev.* – 2011. – Vol. 112. – P. 1001-1033.

59. Morishima Y., Young D. J., Fujisawa K. Structure and photoluminescence of silver(I) trinuclear halopyrazolato complexes // Dalton Trans. – 2014. – Vol. 43. – P. 15915-15928.
60. Dias H. V. R., Diyabalanage H. V. K., Rawashdeh-Omary M. A., Franzman M. A., Omary M. A. Bright Phosphorescence of a Trinuclear Copper(I) Complex: Luminescence Thermochromism, Solvatochromism, and “Concentration Luminochromism” // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – Vol. 125. – P. 12072-12073.
61. Vorontsov, II, Kovalevsky A. Y., Chen Y. S., Graber T., Gembicky M., Novozhilova I. V., Omary M. A., Coppens P. Shedding light on the structure of a photoinduced transient excimer by time-resolved diffraction // Phys. Rev. Lett. – 2005. – Vol. 94. – P. 193003.
62. Dias H. V. R., Diyabalanage H. V. K. Trimeric silver(I) pyrazolates with isopropyl, bromo, and nitro substituents: Synthesis and characterization of {[3,5-(i-Pr)₂Pz]Ag}₃, {[3,5-(i-Pr)₂,4-(Br)Pz]Ag}₃, and {[3,5-(i-Pr)₂,4-(NO₂)Pz]Ag}₃ // Polyhedron. – 2006. – Vol. 25. – P. 1655-1661.
63. Grimes T., Omary M. A., Dias H. V., Cundari T. R. Intertrimer and intratrimer metallophilic and excimeric bonding in the ground and phosphorescent States of trinuclear coinage metal pyrazolates: a computational study // J. Phys. Chem. A. – 2006. – Vol. 110. – P. 5823-5830.
64. Dias H. V. R., Gamage C. S. P., Keltner J., Diyabalanage H. V. K., Omari I., Eyobo Y., Dias N. R., Roehr N., McKinney L., Poth T. Trinuclear Silver(I) Complexes of Fluorinated Pyrazolates // Inorg. Chem. – 2007. – Vol. 46. – P. 2979-2987.
65. Hu B., Gahungu G., Zhang J. Optical Properties of the Phosphorescent Trinuclear Copper(I) Complexes of Pyrazolates: Insights from Theory // J. Phys. Chem. A. – 2007. – Vol. 111. – P. 4965-4973.
66. Gong F., Wang Q., Chen J., Yang Z., Liu M., Li S., Yang G., Bai L., Liu J., Dong Y. Exploring intertrimer Cu...Cu interactions and further phosphorescent properties of aryl trimer

- copper(I) Pyrazolates via substituent changing and external pressure // *Inorg. Chem.* – 2010. – Vol. 49. – P. 1658-1666.
67. Fujisawa K., Ishikawa Y., Miyashita Y., Okamoto K. Pyrazolate-bridged group 11 metal(I) complexes: Substituent effects on the supramolecular structures and physicochemical properties *Inorg. Chim. Acta.* – 2010. – Vol. 363. – P. 2977-2989.
68. Xiao Q., Zheng J., Li M., Zhan S. Z., Wang J. H., Li D. Mechanically triggered fluorescence/phosphorescence switching in the excimers of planar trinuclear copper(I) pyrazolate complexes // *Inorg. Chem.* – 2014. – Vol. 53. – P. 11604-11615.
69. Titov A. A., Filippov O. A., Epstein L. M., Belkova N. V., Shubina E. S. Macrocyclic copper(I) and silver(I) pyrazolates: Principles of supramolecular assemblies with Lewis bases // *Inorg. Chim. Acta* – 2018. – Vol. 470. – P. 22-35.
70. Zheng J., Yang H., Xie M., Li D. The pi-acidity/basicity of cyclic trinuclear units (CTUs): from a theoretical perspective to potential applications // *Chem. Commun.* – 2019. – Vol. 55. – P. 7134-7146.
71. Brown A. W. Recent Developments in the Chemistry of Pyrazoles // *Adv. Heterocycl. Chem.* – 2018. – Vol. 126. – P. 55-107.
72. Hahn R., Bohle F., Kotte S., Keller T. J., Jester S. S., Hansen A., Grimme S., Esser B. Donor-acceptor interactions between cyclic trinuclear pyridinate gold(I)-complexes and electron-poor guests: nature and energetics of guest-binding and templating on graphite // *Chem. Sci.* – 2018. – Vol. 9. – P. 3477-3483.
73. Burini A., Galassi R., Pietroni B. R., Burini A., Fackler Jr J. P., Galassi R., Staples R. J. The first sandwich silver cluster of a trinuclear cyclic gold(I) complex // *Chem. Commun.* – 1998. – Vol. 1. – P. 95-96.

74. Burini A., Bravi R., Fackler J. P., Jr., Galassi R., Grant T. A., Omary M. A., Pietroni B. R., Staples R. J. Luminescent Chains Formed from Neutral, Triangular Gold Complexes Sandwiching Tl(I) and Ag(I). Structures of $\text{Ag}([\text{Au}(\mu\text{-C}_2\text{N}_3\text{-bzim})]_3)_2\text{BF}_4\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{Tl}([\text{Au}(\mu\text{-C}_2\text{N}_3\text{-bzim})]_3)_2\text{PF}_6\cdot 0.5\text{THF}$ (bzim = 1-Benzylimidazolate), and $\text{Tl}([\text{Au}(\mu\text{-C}(\text{OEt})\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]_3)_2\text{PF}_6\cdot\text{THF}$, with MAu_6 (M = Ag(+), Tl(+)) Cluster Cores // *Inorg. Chem.* – 2000. – Vol. 39. – P. 3158-3165.
75. Dias H. V., Gamage C. S. Arene-sandwiched silver(I) pyrazolates // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – Vol. 46. – P. 2192-2194.
76. Rawashdeh-Omary M. A., Rashdan M. D., Dharanipathi S., Elbjeirami O., Ramesh P., Dias H. V. On/off luminescence vapochromic selective sensing of benzene and its methylated derivatives by a trinuclear silver(I) pyrazolate sensor // *Chem. Commun.* – 2011. – Vol. 47. – P. 1160-1162.
77. Jayaratna N. B., Hettiarachchi C. V., Yousufuddin M., Rasika Dias H. V. Isolable arene sandwiched copper(I) pyrazolates // *New J. Chem.* – 2015. – Vol. 39. – P. 5092-5095.
78. Chen X.-L., Yu R., Zhang Q.-K., Zhou L.-J., Wu X.-Y., Zhang Q., Lu C.-Z. Rational Design of Strongly Blue-Emitting Cuprous Complexes with Thermally Activated Delayed Fluorescence and Application in Solution-Processed OLEDs // *J. Mater. Chem.* – 2013. – Vol. 25. – P. 3910-3920.
79. Qu L., Feng X., Ma L., Wang Y., Ng S. W., Yang G. Adducts of a Triangular Copper(I) Pyrazolate with Thiophenic Compounds Featuring Short Cu(I)–S Contacts // *Cryst. Growth Des.* – 2023. – Vol. 23. – P. 9132-9139.
80. Feng X., Qu L., Chen X., Yang L., Zhang Y., Wang Y., Weng Ng S., Yang G. Efficient adsorptive removal of dibenzothiophenes from liquid fuel over a novel triangular Ag(I) complex // *Sep. Purif. Technol.* – 2022. – Vol. 284 – P. 120289.

81. Yang L., Wang L., Lv X., Chen J. H., Wang Y., Yang G. Complexation of triangular silver(I) or copper(I) nitropyrazolates with dibenzothiophenes having potential use in adsorptive desulfurization // Dalton Trans. – 2021. – Vol. 50. – P. 2915-2927.
82. Jayaratna N. B., Olmstead M. M., Kharisov B. I., Dias H. V. Coinage Metal Pyrazolates $[(3,5-(CF_3)_2Pz)M]_3$ (M = Au, Ag, Cu) as Buckycatchers // Inorg. Chem. – 2016. – Vol. 55. – P. 8277-8280.
83. Titov A. A., Filippov O. A., Guseva E. A., Smol'yakov A. F., Dolgushin F. M., Epstein L. M., Belsky V. K., Shubina E. S. Role of basic sites of substituted ferrocenes in interaction with the trinuclear 3,5-bis(trifluoromethyl)pyrazolates: thermodynamics and structure of complexes // RSC Advances. – 2014. – Vol. 4. – P. 8350.
84. Titov A. A., Filippov O. A., Bilyachenko A. N., Smol'yakov A. F., Dolgushin F. M., Belsky V. K., Godovikov I. A., Epstein L. M., Shubina E. S. Complexes of Trinuclear Macrocyclic Copper(I) and Silver(I) 3,5-Bis(Trifluoromethyl)Pyrazolates with Ketones // Eur. J. Inorg. Chem. – 2012. – Vol. 2012. – P. 5554-5561.
85. Титов А. А., Гусева Е. А., Смольяков А. Ф., Долгушин Ф. М., Филиппов О. А., Голуб И. Е., Крылова А. И., Бабахина Г. М., Эпштейн Л. М., Шубина Е. С. Комплексообразование тримерных 3,5-бис(трифторметил)пиразолатов меди (I) и серебра (I) с амин-бораном // Изв. АН. Сер. Хим. - 2013. - С. 1829-1835.
86. Tsupreva V. N., Filippov O. A., Titov A. A., Krylova A. I., Sivaev I. B., Bregadze V. I., Epstein L. M., Shubina E. S. Interaction of polyhedral boron hydride anions $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ and $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ with cyclic copper and silver 3,5-bis(trifluoromethyl)pyrazolate complexes // J. Organomet. Chem.– 2009. – Vol. 694. – P. 1704-1707.

87. Strausberg L., Li M., Harrison D. P., Myers W. H., Sabat M., Harman W. D. Exploiting the Quinodimethane Nature of Naphthalene: Cycloaddition Reactions with η^2 -Coordinated Tungsten–Naphthalene Complexes // *Organometallics*. – 2013. – Vol. 32. – P. 915-925.
88. Malberg J., Lupton E., Schnöckelborg E.-M., de Bruin B., Sutter J., Meyer K., Hartl F., Wolf R. Synthesis and Electronic Structure of Dissymmetrical, Naphthalene-Bridged Sandwich Complexes $[\text{Cp}'\text{Fe}(\mu\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{MCp}^*]_x (x = 0, +1; \text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}; \text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1,2,4-}^t\text{Bu}_3; \text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ // *Organometallics*. – 2013. – Vol. 32. – P. 6040-6052.
89. Muller K., Sun Y., Heimermann A., Menges F., Niedner-Schatteburg G., van Wullen C., Thiel W. R. Structure-reactivity relationships in the hydrogenation of carbon dioxide with ruthenium complexes bearing pyridinylazolato ligands // *Chem. Eur. J.* – 2013. – Vol. 19. – P. 7825-7834.
90. Vetokhina V., Dobek K., Kijak M., Kaminska, I.I., Muller K., Thiel W. R., Waluk J., Herbich J. Three modes of proton transfer in one chromophore: photoinduced tautomerization in 2-(1H-pyrazol-5-yl)pyridines, their dimers and alcohol complexes // *ChemPhysChem*. – 2012. – Vol. 13. – P. 3661-3671.
91. Bauer V. J., Dalalian H. P., Fanshawe W. J., Safir S. R. 4-[3(5)-pyrazolyl]pyridinium salts. A new class of hypoglycemic agents // *J. Med. Chem.* – 1968. – Vol. 11. – P. 981-984.
92. Ferles M., Kafka S., Šilhánková A., Šputová M. Reaction of 1-pyridyl-1,3-butanediones and 1,3-dipyridyl-1,3-propanediones // *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* – 1981. – Vol. 46. – P. 1167-1172.
93. Schowtka B., Müller C., Görls H., Westerhausen M. Synthesis, Structures, and Spectroscopic Properties of 3-Aryl-5-(2-pyridyl)pyrazoles and Related Pyrazoles // *Z. für Anorg. Allg. Chem.* – 2014. – Vol. 640. – P. 916-925.

94. Xie Y.-P., Mak T. C. W. Synthetic and Structural Studies on High-Nuclearity Silver Ethynide Cluster Systems // *J. Clust. Sci.*– 2014. – Vol. 25. – P. 189-204.
95. Zhang M.-M., Dong X.-Y., Wang Y.-J., Zang S.-Q., Mak T. C. W. Recent progress in functional atom-precise coinage metal clusters protected by alkynyl ligands // *Coord. Chem. Rev.* – 2022. – Vol. 453. – P. 214315.
96. Parasar D., Ponduru T. T., Noonikara-Poyil A., Jayaratna N. B., Dias H. V. R. Acetylene and terminal alkyne complexes of copper(I) supported by fluorinated pyrazolates: syntheses, structures, and transformations // *Dalton Trans.* – 2019. – Vol. 48. – P. 15782-15794.
97. Chen X.-W., He L.-H., Ju P., Chen J.-L., Liu S.-J., Wen H.-R. Mechanochromic luminescent materials of bimetallic Cu(I) complexes showing thermally activated delayed fluorescence // *J. Mater. Chem. C* – 2020. – Vol. 8. – P. 16160-16167.
98. Peng S.-K., Yang H., Luo D., Xie M., Tang W.-J., Ning G.-H., Li D. Enhancing photoluminescence efficiency of atomically precise copper(I) nanoclusters through a solvent-induced structural transformation // *Inorg. Chem. Front.*– 2022. – Vol. 9. – P. 5327-5334.
99. Zheng J., Wang J.-N., Wang T., Wu K., Wei R.-J., Lu W., Li D. Phosphorescent Metal Rotaxane-like Bimetallic Ag/Au Clusters // *J. Mater. Chem. C.* – 2021. – Vol. 125. – P. 9400-9410.
100. Peng S. K., Yang H., Luo D., Ning G. H., Li D. A Highly NIR Emissive Cu₁₆Pd₁ Nanocluster // *Small.* – 2024. – Vol. 20. – P. 2306863.
101. Alias-Rodriguez M., de Graaf C., Huix-Rotllant M. Ultrafast Intersystem Crossing in Xanthone from Wavepacket Dynamics // *J. Am. Chem. Soc.* – 2021. – Vol. 143. – P. 21474-21477.

102. Veys K., Bousquet M. H. E., Jacquemin D., Escudero D. Modeling the Fluorescence Quantum Yields of Aromatic Compounds: Benchmarking the Machinery to Compute Intersystem Crossing Rates // *J. Chem. Theory Comput.* – 2023. – Vol. 19. – P. 9344-9357.
103. Velardo A., Landi A., Borrelli R., Peluso A. Reliable Predictions of Benzophenone Singlet-Triplet Transition Rates: A Second-Order Cumulant Approach // *J. Phys. Chem. A.* – 2021. – Vol. 125. – P. 43-49.
104. Constable E. C., Smith D. R. Photoisomerisation of 9-anthrylsubstituted pyridyl enones // *Tetrahedron.* – 1996. – Vol. 52. – P. 935-940.
105. Yam V. W., Au V. K., Leung S. Y. Light-Emitting Self-Assembled Materials Based on d^8 and d^{10} Transition Metal Complexes // *Chem. Rev.* – 2015. – Vol. 115. – P. 7589-728.
106. Rausch A. F., Homeier H. H. H., Yersin H. Organometallic Pt(II) and Ir(III) Triplet Emitters for OLED Applications and the Role of Spin–Orbit Coupling: A Study Based on High-Resolution Optical Spectroscopy // *Photophys. Organomet.* – 2010. – Vol. 29.– P. 193-235.
107. Mao H.-T., Li G.-F., Shan G.-G., Wang X.-L., Su Z.-M. Recent progress in phosphorescent Ir(III) complexes for nondoped organic light-emitting diodes // *Coord. Chem. Rev.* – 2020. – Vol. 413. – P. 213283.
108. Hong G., Gan X., Leonhardt C., Zhang Z., Seibert J., Busch J. M., Bräse S. A Brief History of OLEDs—Emitter Development and Industry Milestones // *Adv. Mater.* – 2021. – Vol. 33. – P. 2005630.
109. Kim J.-M., Cheong K., Jiang J., Jeon S. O., Hong W. P., Lee J. Y. Tetradentate Pt complexes for organic light-emitting diodes // *Trends Chem.* – 2023. – Vol. 5. – P. 267-278.
110. Chen Z., Ho C. L., Wang L., Wong W. Y. Single-Molecular White-Light Emitters and Their Potential WOLED Applications // *Adv. Mater.* – 2020. – Vol. 32. – P. e1903269.

111. Tanaka H., Shizu K., Miyazaki H., Adachi C. Efficient green thermally activated delayed fluorescence (TADF) from a phenoxazine-triphenyltriazine (PXZ-TRZ) derivative // Chem. Commun. – 2012. – Vol. 48. – P. 11392-4.
112. Zhang Q., Li J., Shizu K., Huang S., Hirata S., Miyazaki H., Adachi C. Design of efficient thermally activated delayed fluorescence materials for pure blue organic light emitting diodes // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – Vol. 134. – P. 14706-9.
113. Goushi K., Yoshida K., Sato K., Adachi C. Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion // Nat. Photonics. – 2012. – Vol. 6. – P. 253-258.
114. Hofbeck T., Monkowius U., Yersin H. Highly Efficient Luminescence of Cu(I) Compounds: Thermally Activated Delayed Fluorescence Combined with Short-Lived Phosphorescence // J. Am. Chem. Soc. – 2015. – Vol. 137. – P. 399-404.
115. Czerwieniec R., Leidl M. J., Homeier H. H. H., Yersin H. Cu(I) complexes – Thermally activated delayed fluorescence. Photophysical approach and material design // Coord. Chem. Rev. – 2016. – Vol. 325. – P. 2-28.
116. Leidl M. J., Zink D. M., Schinabeck A., Baumann T., Volz D., Yersin H. Copper(I) Complexes for Thermally Activated Delayed Fluorescence: From Photophysical to Device Properties // Top. Curr. Chem. – 2016. – Vol. 374. – P. 141-175.
117. Shafikov M. Z., Suleymanova A. F., Czerwieniec R., Yersin H. Thermally Activated Delayed Fluorescence from Ag(I) Complexes: A Route to 100% Quantum Yield at Unprecedentedly Short Decay Time // Inorg. Chem. – 2017. – Vol. 56. – P. 13274-13285.
118. Shafikov M. Z., Suleymanova A. F., Czerwieniec R., Yersin H. Design Strategy for Ag(I)-Based Thermally Activated Delayed Fluorescence Reaching an Efficiency Breakthrough // Chem. Mat. – 2017. – Vol. 29. – P. 1708-1715.

119. Yersin H., Czerwieniec R., Shafikov M. Z., Suleymanova A. F. TADF Material Design: Photophysical Background and Case Studies Focusing on Cu^I and Ag^I Complexes // ChemPhys. Chem. – 2017. – Vol. 18. – P. 3508-3535.
120. Housecroft C. E., Constable E. C. TADF: Enabling luminescent copper(i) coordination compounds for light-emitting electrochemical cells // J. Mater. Chem. C. – 2022. – Vol. 10. – P. 4456-4482.
121. Artem'ev A. V., Demyanov Y. V., Rakhmanova M. I., Bagryanskaya I. Y. Pyridylarsine-based Cu(I) complexes showing TADF mixed with fast phosphorescence: a speeding-up emission rate using arsine ligands // Dalton Trans. – 2022. – Vol. 51. – P. 1048-1055.
122. Li T.-Y., Schaab J., Djurovich P. I., Thompson M. E. Toward rational design of TADF two-coordinate coinage metal complexes: understanding the relationship between natural transition orbital overlap and photophysical properties // J. Mater. Chem. C. – 2022. – Vol. 10. – P. 4674-4683.
123. Yersin H., Czerwieniec R., Monkowius U., Ramazanov R., Valiev R., Shafikov M. Z., Kwok W.-M., Ma C. Intersystem crossing, phosphorescence, and spin-orbit coupling. Two contrasting Cu(I)-TADF dimers investigated by milli- to micro-second phosphorescence, femto-second fluorescence, and theoretical calculations // Coord. Chem. Rev.– 2023. – Vol. 478. – 214975.
124. Baranov A. Y., Rakhmanova M. I., Hei X., Samsonenko D. G., Stass D. V., Bagryanskaya I. Y., Ryzhikov M. R., Fedin V. P., Li J., Artem'ev A. V. A new subclass of copper(I) hybrid emitters showing TADF with near-unity quantum yields and a strong solvatochromic effect // Chem. Commun. – 2023. – Vol. 59. – P. 2923-2926.

125. Yam V. W.-W., Au V. K.-M., Leung S. Y.-L. Light-Emitting Self-Assembled Materials Based on d^8 and d^{10} Transition Metal Complexes // *Chem. Rev.* – 2015. – Vol. 115. – P. 7589-7728.
126. Peng Y., Bao H., Zheng L., Zhou Y., Ni Q., Chen X., Li Y., Yan P., Yang Y. F., Liu Y. Cu(I)-Photosensitizer-Catalyzed Olefin- α -Amino Radical Metathesis/Demethylenative Cyclization of 1,7-Enynes // *Org. Lett.* – 2024. – Vol. 26. – P. 3218-3223.
127. Li X., Xie Y., Li Z. Diversity of Luminescent Metal Complexes in OLEDs: Beyond Traditional Precious Metals // *Chem. Asian J.* – 2021. – Vol. 16. – P. 2817-2829.
128. Volz D., Wallesch M., Flechon C., Danz M., Verma A., Navarro J. M., Zink D. M., Brase S., Baumann T. From iridium and platinum to copper and carbon: new avenues for more sustainability in organic light-emitting diodes // *Green Chem.* – 2015. – Vol. 17. – P. 1988-2011.
129. Beaudelot J., Oger S., Perusko S., Phan T. A., Teunens T., Moucheron C., Evano G. Photoactive Copper Complexes: Properties and Applications // *Chem. Rev.* – 2022. – Vol. 122. – P. 16365-16609.
130. Fresta E., Costa R. D. Beyond traditional light-emitting electrochemical cells – a review of new device designs and emitters // *J. Mater. Chem. C.* – 2017. – Vol. 5. – P. 5643-5675.
131. Chakkaradhari G., Eskelinen T., Degbe C., Belyaev A., Melnikov A. S., Grachova E. V., Tunik S. P., Hirva P., Koshevoy I. O. Oligophosphine-thiocyanate Copper(I) and Silver(I) Complexes and Their Borane Derivatives Showing Delayed Fluorescence // *Inorg. Chem.* – 2019. – Vol. 58. – P. 3646-3660.
132. Lu X., Wei S., Wu C.-M. L., Li S., Guo W. Can Polypyridyl Cu(I)-based Complexes Provide Promising Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells? A Theoretical Insight into Cu(I) versus Ru(II) Sensitizers // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – Vol. 115. – P. 3753-3761.

133. Keller S., Prescimone A., La Placa M. G., Junquera-Hernandez J. M., Bolink H. J., Constable E. C., Sessolo M., Orti E., Housecroft C. E. The shiny side of copper: bringing copper(I) light-emitting electrochemical cells closer to application // RSC Adv. – 2020. – Vol. 10. – P. 22631-22644.
134. Hernandez-Perez A. C., Collins S. K. Heteroleptic Cu-Based Sensitizers in Photoredox Catalysis // Acc. Chem. Res. – 2016. – Vol. 49. – P. 1557-65.
135. Cheung K. P. S., Sarkar S., Gevorgyan V. Visible Light-Induced Transition Metal Catalysis // Chem. Rev. – 2022. – Vol. 122. – P. 1543-1625.
136. Muniz C. N., Archer C. A., Applebaum J. S., Alagaratnam A., Schaab J., Djurovich P. I., Thompson M. E. Two-Coordinate Coinage Metal Complexes as Solar Photosensitizers // J. Am. Chem. Soc. – 2023. – Vol. 145. – P. 13846-13857.
137. Bozic-Weber B., Constable E. C., Housecroft C. E. Light harvesting with Earth abundant d-block metals: Development of sensitizers in dye-sensitized solar cells (DSCs) // J. Phys. Chem. – 2013. – Vol. 257. – P. 3089-3106.
138. Franchi D., Leandri V., Pizzichetti A. R. P., Xu B., Hao Y., Zhang W., Sloboda T., Svanstrom S., Cappel U. B., Kloo L., Sun L., Gardner J. M. Effect of the Ancillary Ligand on the Performance of Heteroleptic Cu(I) Diimine Complexes as Dyes in Dye-Sensitized Solar Cells // ACS Appl. Energy Mater. – 2022. – Vol. 5. – P. 1460-1470.
139. Hsu C. W., Lin C. C., Chung M. W., Chi Y., Lee G. H., Chou P. T., Chang C. H., Chen P. Y. Systematic investigation of the metal-structure-photophysics relationship of emissive d^{10} -complexes of group 11 elements: the prospect of application in organic light emitting devices // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – Vol. 133. – P. 12085-99.

140. Shafikov M. Z., Czerwieniec R., Yersin H. Ag(I) complex design affording intense phosphorescence with a landmark lifetime of over 100 milliseconds // Dalton Trans. – 2019. – Vol. 48. – P. 2802-2806.
141. Artem'ev A. V., Shafikov M. Z., Schinabeck A., Antonova O. V., Berezin A. S., Bagryanskaya I. Y., Plusnin P. E., Yersin H. Sky-blue thermally activated delayed fluorescence (TADF) based on Ag(I) complexes: strong solvation-induced emission enhancement // Inorg. Chem. Front. – 2019. – Vol. 6. – P. 3168-3176.
142. Beliaeva M., Belyaev A., Grachova E. V., Steffen A., Koshevoy I. O. Ditopic Phosphide Oxide Group: A Rigidifying Lewis Base to Switch Luminescence and Reactivity of a Disilver Complex // J. Am. Chem. Soc. – 2021. – Vol. 143. – P. 15045-15055.
143. Ye W., Zhao M., Yu Z. Ruthenium(II) Pyrazolyl-Pyridyl-Oxazolinyll Complex Catalysts for the Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones // Eur. J. Inorg. Chem. – 2012. – Vol. 18. – P. 10843-10846.
144. Li J., Wang L., Zhao Z., Li X., Yu X., Huo P., Jin Q., Liu Z., Bian Z., Huang C. Two-Coordinate Copper(I)/NHC Complexes: Dual Emission Properties and Ultralong Room-Temperature Phosphorescence // Angew. Chem. Int. Ed. – 2020. – Vol. 59. – P. 8210-8217.
145. Ma X. H., Si Y., Hu J. H., Dong X. Y., Xie G., Pan F., Wei Y. L., Zang S. Q., Zhao Y. High-Efficiency Pure Blue Circularly Polarized Phosphorescence from Chiral N-Heterocyclic-Carbene-Stabilized Copper(I) Clusters // J. Am. Chem. Soc. – 2023. – Vol. 145. – P. 25874-25886.
146. Omary M. A., Rawashdeh-Omary M. A., Diyabalanage H. V., Dias H. V. Blue phosphors of dinuclear and mononuclear copper(I) and silver(I) complexes of 3,5-bis(trifluoromethyl)pyrazolate and the related bis(pyrazolyl)borate // Inorg. Chem. – 2003. – Vol. 42. – P. 8612-8614.

147. Yang C., Elbjeirami O., Gamage C. S. P., Dias H. V. R., Omary M. A. Luminescence enhancement and tuning via multiple cooperative supramolecular interactions in an ion-paired multinuclear complex // *Chem. Commun.* – 2011. – Vol. 47. – P. 7434-7436.
148. Dias H. V. R., Singh S., Campana C. F. Toluene-Sandwiched Trinuclear Copper(I) and Silver(I) Triazoles and Phosphine Adducts of Dinuclear Copper(I) and Silver(I) Triazoles // *Inorg. Chem.* – 2008. – Vol. 47. – P. 3943-3945.
149. Zhan S. Z., Li M., Zhou X. P., Wang J. H., Yang J. R., Li D. When Cu_4I_4 cubane meets $\text{Cu}_3(\text{pyrazolate})_3$ triangle: dynamic interplay between two classical luminophores functioning in a reversibly thermochromic coordination polymer // *Chem. Commun.* – 2011. – Vol. 47. – P. 12441-12443.
150. Zhan S. Z., Li M., Zheng J., Wang Q. J., Ng S. W., Li D. Luminescent Cu_4I_4 - $\text{Cu}_3(\text{Pyrazolate})_3$ Coordination Frameworks: Postsynthetic Ligand Substitution Leads to Network Displacement and Entanglement // *Inorg. Chem.* – 2017. – Vol. 56. – P. 13446-13455.
151. Zhan S. Z., Chen W., Lu W., Zheng J., Ding F., Feng T., Li D. Counteranion-Triggered and Excitation-Dependent Chemopalette Effect in a Supramolecular Dual-Emissive System Based on Cu_3Pz_3 // *Inorg. Chem.* – 2019. – Vol. 58. – P. 1081-1090.
152. Zhan S.-Z., Feng T., Lu W., Razali M. R., Li D. Substituent Influence on Structural and Luminescent Diversities of $\text{Cu}_3(\text{pyrazolate})_3\text{-Cu}_n\text{I}_n$ Coordination Supramolecular Isomers // *Cryst. Growth Des.* – 2018. – Vol. 18. – P. 7663-7673.
153. Wu G., Kaneko R., Islam A., Zhang Y., Sugawa K., Han L., Shen Q., Bedja I., Gupta R. K., Otsuki J. Thiocyanate-free asymmetric ruthenium(II) dye sensitizers containing azole chromophores with near-IR light-harvesting capacity // *J. Power Sources.* – 2016. – Vol. 331. – P. 100-111.

154. Lin Z.-Q., Zheng S.-L., Hu J., Zhou H.-Q., Feng Z., He Y., Chung L.-H., He J. Isolation and studies of a thioether-functionalized pyrazole derived Cu(I)-based cyclic trinuclear complex and its coordination polymers with $[\text{Cu}_2\text{I}_2]$ and $[\text{BiBr}_3]$ nodes // *J. Mater. Chem. C.* – 2021. – Vol. 9. – P. 10288-10294.
155. Scheer M., Gregoriades L. J., Virovets A. V., Kunz W., Neueder R., Krossing I. Reversible formation of polymeric chains by coordination of pentaphosphaferrocene with silver(I) cations // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – Vol. 45. – P. 5689-5693.
156. Schindler A., Heindl C., Balazs G., Groger C., Virovets A. V., Peresyphkina E. V., Scheer M. Size-determining dependencies in supramolecular organometallic host-guest chemistry // *Chem. Eur. J.* – 2012. – Vol. 18. – P. 829-835.
157. Fleischmann M., Jones J. S., Gabbai F. P., Scheer M. A comparative study of the coordination behavior of cyclo-P-5 and cyclo-As-5 ligand complexes towards the trinuclear Lewis acid complex (perfluoro-ortho-phenylene)mercury // *Chem. Sci.* – 2015. – Vol. 6. – P. 132-139.
158. Belkova N., Golub I., Gutsul E., Lyssenko K., Peregudov A., Makhaev V., Filippov O., Epstein L., Rossin A., Peruzzini M., Shubina E. Binuclear Copper(I) Borohydride Complex Containing Bridging Bis(diphenylphosphino) Methane Ligands: Polymorphic Structures of $[(\mu^2\text{-dppm})_2\text{Cu}_2(\eta^2\text{-BH}_4)_2]$ Dichloromethane Solvate // *Crystals.* – 2017. – Vol. 7. – P. 318.
159. Omary M. A., Determan J. J., Palehepitiya Gamage C. S., Sinha P., Li S., Patterson M. R., Nesterov V. N., Wilson A. K., Rasika Dias H. V. Is a High Photoluminescence Quantum Yield Good Enough for OLEDs? Can Luminescence Rigidochromism Be Manifest in the Solid State? an Optoelectronic Device Screening Case Study for Diphosphine/Pyrazolate Copper(I) Complexes // *Comments Inorg. Chem.* – 2019. – Vol. 40. – P. 1-24.

160. Klongdee F., Boonmak J., Youngme S. Anion-dependent self-assembly of copper coordination polymers based on pyrazole-3,5-dicarboxylate and 1,2-di(4-pyridyl)ethylene // Dalton Trans. – 2017. – Vol. 46. – P. 4806-4815.
161. Penkova L., Demeshko S., Haukka M., Pavlenko V. A., Meyer F., Fritsky I. O. Bi- and Trinuclear Copper(II) Complexes with a Bridging Pyrazole/Oxime Ligand: Structures and Magnetic Properties // Z. Anorg. Allg. Chem.– 2008. – Vol. 634. – P. 2428-2436.
162. Malinkin S. O., Moroz Y. S., Penkova L. V., Haukka M., Szebesczyk A., Gumienna-Kontecka E., Pavlenko V. A., Nordlander E., Meyer F., Fritsky I. O. Novel pyrazolate-based copper(II) [2 x 2] grid complexes: Synthesis, structure and properties // Inorg. Chim. Acta. – 2012. – Vol. 392. – P. 322-330.
163. Kamiyuki T., Ōkawa H., Matsumoto N., Kida S. Synthesis, structure, and magnetism of binuclear copper(II) complexes of pyrazole ligands with nitrogen-containing chelating arms. First example of di- μ -pyrazolato-dicopper(II,II) complexes // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1990. – Vol. 1. – P. 195-198.
164. Angaroni M., Ardizzioia G. A., La Monica G., Beccalli E. M., Masciocchi N., Moret M. Coordinative versatility of the dmcpz ligand (Hdmcpz = 3,5-dimethoxycarbonylpyrazole) in copper compounds. Synthesis, characterization and crystal structures of [Cu(dmcpz)₂(py)₂] and [Cu₃(dmcpz)₆](py = pyridine) // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1992. – Vol.1. – P. 2715-2721.
165. Noble A., Olguin J., Clerac R., Brooker S. Doubly Pyrazolate-Bridged Dinuclear Complexes of a Highly Constrained Bis-terdentate Ligand: Observation of a [High Spin-Low Spin] State for [Fe₂(II)(PMAP)₂][SbF₆]₂·2.25(C₃H₈O) (PMAP=3,5-bis{[N-(2-pyridylmethyl)amino]-methyl}-1H-pyrazolate) // Inorg. Chem. – 2010. – Vol. 49. – P. 4560-4569.

166. Prokofieva A., Prikhod'ko A. I., Enyedy E. A., Farkas E., Maringgele W., Demeshko S., Dechert S., Meyer F. Oligonuclear Copper Complexes of a Bioinspired Pyrazolate-Bridging Ligand: Synthesis, Structures, and Equilibria in Solution // *Inorg. Chem.* – 2007. – Vol. 46. – P. 4298-4307.
167. Geest D. J., Noble A., Moubaraki B., Murray K. S., Larsen D. S., Brooker S. Dicopper(II) complexes of a new pyrazolate-containing Schiff-base macrocycle and related acyclic ligand // *Dalton Trans.* – 2007. – Vol. 4. – P. 467-475.
168. Frensch L. K., Propper K., John M., Demeshko S., Bruckner C., Meyer F. Siamese-twin porphyrin: a pyrazole-based expanded porphyrin providing a bimetallic cavity // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – Vol. 50. – P. 1420-1424.
169. Lamarque L., Navarro P., Miranda C., Aran V. J., Ochoa C., Escarti F., Garcia-Espana E., Latorre J., Luis S. V., Miravet J. F. Dopamine interaction in the absence and in the presence of Cu^{2+} ions with macrocyclic and macrobicyclic polyamines containing pyrazole units. Crystal structures of $[\text{Cu}_2(\text{L}_1)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4$ and $[\text{Cu}_2(\text{H}_1\text{L}_3)](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – Vol. 123. – P. 10560-105670.
170. Ohara H., Ogawa T., Yoshida M., Kobayashi A., Kato M. Reversible luminescent colour changes of mononuclear copper(I) complexes based on ligand exchange reactions by N-heteroaromatic vapours // *Dalton Trans.* – 2017. – Vol. 46. – P. 3755-3760.
171. Quartapelle Procopio E., Fukushima T., Barea E., Navarro J. A., Horike S., Kitagawa S. A soft copper(II) porous coordination polymer with unprecedented aqua bridge and selective adsorption properties // *Chem. Eur. J.* – 2012. – Vol. 18. – P. 13117-13125.
172. Ardizzoia G. A., Angaroni M. A., La Monica G., Masciocchi N., Moret M. Synthesis, X-ray crystal structure, and reactivity of the binuclear copper(I) complex $[\{\text{Cu}(3,5\text{Me}_2\text{-pz})(\text{CNR})\}_2](\text{R} = \text{cyclohexyl}, 3,5\text{Me}_2\text{-pz} = 3,5\text{-dimethylpyrazolate})$ toward RNCO ($\text{R} = \text{cyclohexyl}$), PhNCS ,

COS, and CS₂. N,S Co-ordination of the 3,5-dimethylpyrazolecarbodithioate anion in [Cu{3,5Me₂-pz-C(S)-S}(CNR)₂] // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1990. – Vol.7. – P. 2277-2281.

173. Ardizzoia G. A., Beccalli E. M., La Monica G., Masciocchi N., Moret M. Synthesis of poly(3,5-dicarbomethoxypyrazolato)copper and its reactions with carbon monoxide and cyclohexyl isocyanide. Crystal structures of [Cu₂(dcmpz)₂(py)₂(CO)] and [Cu(dcmpz)(RNC)]₂ (Hdcmpz = 3,5-dicarbomethoxypyrazole, R = cyclohexyl) // Inorg. Chem.. – 1992. – Vol. 31. – P. 2706-2711.

174. Ardizzoia G. A., La Monica G., Maspero A., Moret M., Masciocchi N. Silver(I) Pyrazolates. Synthesis and X-ray and ³¹P-NMR Characterization of Triphenylphosphine Complexes and Their Reactivity toward Heterocumulenes // Inorg. Chem.. – 1997. – Vol. 36. – P. 2321-2328.

175. Ardizzoia G. A., Cenini S., La Monica G., Masciocchi N., Maspero A., Moret M. Syntheses, Structures, and Reactivity of Polynuclear Pyrazolato Copper(I) Complexes, Including an ab-Initio XRPD Study of [Cu(dmpz)]₃(Hdmpz = 3,5-Dimethyl-4-nitropyrazole) // Inorg. Chem. – 1998. – Vol. 37. – P. 4284-4292.

176. Titov A. A., Smol'yakov A. F., Baranova K. F., Filippov O. A., Shubina E. S. Synthesis, structures and photophysical properties of phosphorus-containing silver 3,5-bis(trifluoromethyl)pyrazolates // Mendeleev Commun. – 2018. – Vol. 28. – P. 387-389.

177. Pan M., Liao W. M., Yin S. Y., Sun S. S., Su C. Y. Single-Phase White-Light-Emitting and Photoluminescent Color-Tuning Coordination Assemblies // Chem. Rev. – 2018. – Vol. 118. – P. 8889-8935.

178. Easmon J., Purstinger G., Thies K. S., Heinisch G., Hofmann J. Synthesis, structure-activity relationships, and antitumor studies of 2-benzoxazolyl hydrazones derived from alpha-(N)-acyl heteroaromatics // *J. Med. Chem.* – 2006. – Vol. 49. – P. 6343-50.
179. Zhang Y., Schulz M., Wächtler M., Karnahl M., Dietzek B. Heteroleptic diimine–diphosphine Cu(I) complexes as an alternative towards noble-metal based photosensitizers: Design strategies, photophysical properties and perspective applications // *Coord. Chem. Rev.* – 2018. – Vol. 356. – P. 127-146.
181. McMillin D. R., Buckner M. T., Ahn B. T. A light-induced redox reaction of bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)copper(I) // *Inorg. Chem.* – 1977. – Vol. 16. – P. 943-945.
181. Khlobystov A. N., Blake A. J., Champness N. R., Lemenovskii D. A., Majouga A. G., Zyk N. V., Schröder M. Supramolecular design of one-dimensional coordination polymers based on silver(I) complexes of aromatic nitrogen-donor ligands // *Coord. Chem. Rev.* – 2001. – Vol. 222. – P. 155-192.
182. Wang X.-J., Gui L.-C., Ni Q.-L., Liao Y.-F., Jiang X.-F., Tang L.-H., Zhang Z., Wu Q. π -Stacking induced complexes with Z-shape motifs featuring a complementary approach between electron-rich arene diamines and electron-deficient aromatic N-heterocycles // *CrystEngComm.* – 2008. – Vol. 10. – P. 1003.
183. Balakrishna M. S., Venkateswaran R., Mobin S. M. Mixed-ligand silver(I) complexes containing bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether and pyridyl ligands // *Inorg. Chim. Acta* – 2009. – Vol. 362. – P. 271-276.
184. Yang P., Cui F., Yang X.-J., Wu B. Syntheses and Structures of Mononuclear, Dinuclear and Polynuclear Silver(I) Complexes of 2-Pyrazole-Substituted 1,10-Phenanthroline Ligands // *Cryst. Growth Des.* – 2013. – Vol. 13. – P. 186-194.

185. Cui Y.-Z., Yuan Y., Han H.-L., Li Z.-F., Liu M., Jin Q.-H., Yang Y.-P., Zhang Z.-W. Synthesis, Characterization, and Luminescent Properties of Silver(I) Complexes based on Diphosphine Ligands and 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2016. – Vol. 642. – P. 953-959.
186. Crespo O., Gimeno M. C., Jones P. G., Laguna A. Silver complexes with the nido-diphosphine $[7,8-(PPh_2)_2-7,8-C_2B_9H_{10}]^-$ // *J. Am. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1996. – Vol. 24. – P. 4583-2588.
187. Rais D., Mingos D. M. P., Vilar R., White A. J. P., Williams D. J. π -Coordination of Silver and Copper to Mercury Bis-alkynyls: Synthesis and Structural Characterization // *Organometallics*. – 2000. – Vol. 19. – P. 5209-5217.
188. Huang X.-C., Zheng S.-L., Zhang J.-P., Chen X.-M. Synthesis, Structure and Photoluminescent Studies of a Novel Supramolecular $[Ag(phen)(CN)] \cdot (phen)$ Complex // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – Vol. 2004. – P. 1024-1029.
189. Gimeno M. C., Jones P. G., Laguna A., Sarroca C. Synthesis of silver(I) complexes with 1,1'-bis(diphenyl-phosphino)ferrocene (dppf). Crystal structures of $[Ag(dppf)(PPh_3)]ClO_4 \cdot 2CH_2Cl_2$, $[Ag(dppf)_2]ClO_4 \cdot 2CHCl_3$ and $[Ag(dppf)(phen)]ClO_4$ (phen = 1,10-phenanthroline) // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1995. – Vol. 9. – P. 1473-1481.
190. Di Nicola C., Effendy, Marchetti F., Nervi C., Pettinari C., Robinson W. T., Sobolev A. N., White A. H. Syntheses, structures and spectroscopy of uni- and bidentate nitrogen base complexes of silver(I) trifluoromethanesulfonate // *Dalton Trans.* – 2010. – Vol. 39. – P. 908-922.
191. Shafikov M. Z., Suleymanova A. F., Czerwieniec R., Yersin H. Thermally Activated Delayed Fluorescence from Ag(I) Complexes: A Route to 100% Quantum Yield at Unprecedentedly Short Decay Time // *Inorg. Chem.* – 2017. – Vol. 56. – P. 13274-13285.

192. Di Nicola C., Karabach Y. Y., Kirillov A. M., Monari M., Pandolfo L., Pettinari C., Pombeiro A. J. L. Supramolecular Assemblies of Trinuclear Triangular Copper(II) Secondary Building Units through Hydrogen Bonds. Generation of Different Metal–Organic Frameworks, Valuable Catalysts for Peroxidative Oxidation of Alkanes // *Inorg. Chem.* – 2006. – Vol. 46. – P. 221-230.
193. Di Nicola C., Forlin E., Garau F., Lanza A., Natile M. M., Nestola F., Pandolfo L., Pettinari C. Coordination polymers based on trinuclear and mononuclear copper-pyrazolate building moieties connected by fumarate or 2-methylfumarate ions // *J. Organomet. Chem.* – 2012. – Vol. 714. – P. 74-80.
194. Kupcewicz B., Ciolkowski M., Karwowski B. T., Rozalski M., Krajewska U., Lorenz I.-P., Mayer P., Budzisz E. Copper(II) complexes with pyrazole derivatives – Synthesis, crystal structure, DFT calculations and cytotoxic activity // *J. Mol. Struct.* – 2013. – Vol. 1052. – P. 32-37.
195. Wang J. G., Liu Y., Liu C. M., Chen J. H., Yang G. An efficient mixed-valence copper pyrazolate catalyst for the conversion of carbon dioxide and epoxides into cyclic carbonates // *Dalton Trans.* – 2023. – Vol. 52. – P. 9275-9281.
196. Al Isawi W. A., Zeller M., Mezei G. Capped Nanojars: Synthesis, Solution and Solid-State Characterization, and Atmospheric CO₂ Sequestration by Selective Binding of Carbonate // *Inorg. Chem.* – 2021. – Vol. 60. – P. 13479-13492.
197. Cañón-Mancisidor W., Hermosilla-Ibáñez P., Spodine E., Paredes-García V., Gómez-García C. J., Venegas-Yazigi D. Spin Frustrated Pyrazolato Triangular Cu^{II} Complex: Structure and Magnetic Properties, an Overview // *Magnetochemistry.* – 2023. – Vol. 9.
198. Walther D., Böttcher L., Blumhoff J., Schebesta S., Görls H., Schmuck K., Rau S., Rudolph M. Tetranuclear Complexes Containing a Luminescent Ru₂M₂ Core [M = Cu^I, (allyl)Pd^{II}]:

Synthesis, Structures and Electrochemical Properties // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2006. – Vol. 2006. – P. 2385-2392.

199. Rommel S. A., Sorsche D., Fleischmann M., Rau S. Optical Sensing of Anions via Supramolecular Recognition with Biimidazole Complexes // *Eur. J. Chemistry.* – 2017. – Vol. 23. – P. 18101-18119.

200. Muller E., Bernardinelli G., Reedijk J. 4,4'-Bis(2-picolinimino)-2,2'-bibenzimidazoles: A New Class of Dinucleating Ligands Which Allow for a Tuning of the Metal-Metal Distance. Structures and Properties of a Dicopper(II) Complex and of Two Oxygenation Products of a Dicopper(I) Complex; a Tentative Coordination Chemical Modeling of Hemocyanin // *Inorg. Chem.* – 2002. – Vol. 34. – P. 5979-5988.

201. Krishantha D. M. M., Gamage C. S. P., Schelly Z. A., Dias H. V. R. Structures of Silver Pyrazolates in Hydrocarbon Solutions via Vapor-Pressure Osmometry // *Inorg. Chem.* – 2008. – Vol. 47. – P. 7065-7067.

202. He J., Yin Y. G., Wu T., Li D., Huang X. C. Design and solvothermal synthesis of luminescent copper(I)-pyrazolate coordination oligomer and polymer frameworks // *Chem. Commun.* – 2006. – Vol. 27. – P. 2845-2847.

203. Zhang J. P., Horike S., Kitagawa S. A flexible porous coordination polymer functionalized by unsaturated metal clusters // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – Vol. 46. – P. 889-892.

204. Zhang J. P., Kitagawa S. Supramolecular isomerism, framework flexibility, unsaturated metal center, and porous property of Ag(I)/Cu(I) 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-bipyrazolate // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130. – P. 907-917.

205. Grzywa M., Gessner C., Denysenko D., Bredenkotter B., Gschwind F., Fromm K. M., Nitek W., Klemm E., Volkmer D. CFA-2 and CFA-3 (Coordination Framework Augsburg University-

- 2 and -3); novel MOFs assembled from trinuclear Cu(I)/Ag(I) secondary building units and 3,3',5,5'-tetraphenyl-bipyrazolate ligands // Dalton Trans. – 2013. – Vol. 42. – P. 6909-6921.
206. Wang J. H., Li M., Li D. An exceptionally stable and water-resistant metal-organic framework with hydrophobic nanospaces for extracting aromatic pollutants from water // Chem. Eur. J. – 2014. – Vol. 20. – P. 12004-12008.
207. Gao G. F., Li M., Zhan S. Z., Lv Z., Chen G. H., Li D. Confined metallophilicity within a coordination prism // Eur. J. Chemistry. – 2011. – Vol. 17. – P. 4113-4117.
208. Jozak T., Sun Y., Schmitt Y., Lebedkin S., Kappes M., Gerhards M., Thiel W. R. New hexanuclear group 11 pyrazolate complexes: synthesis and photophysical features // Eur. J. Chemistry. – 2011. – Vol. 17. – P. 3384-3389.
209. Grzywa M., Bredenkötter B., Denysenko D., Spirkl S., Nitek W., Volkmer D. A Metallosupramolecular Octahedron Assembled from Twelve Copper(I) Metal Ions and Six 4,4'-(1,2-Phenylene)bis(3,5-dimethylpyrazol-1-ide) Ligands // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2013. – Vol. 639. – P. 1461-1471.
210. Wang J. H., Li M., Zheng J., Huang X. C., Li D. A dual-emitting Cu₆-Cu₂-Cu₆ cluster as a self-calibrated, wide-range luminescent molecular thermometer // Chem. Commun. – 2014. – Vol. 50. – P. 9115-9118.
211. Mikhalyova E. A., Yakovenko A. V., Zeller M., Kiskin M. A., Kolomzarov Y. V., Eremenko I. L., Addison A. W., Pavlishchuk V. V. Manifestation of pi-pi stacking interactions in luminescence properties and energy transfer in aromatically-derived Tb, Eu and Gd tris(pyrazolyl)borate complexes // Inorg. Chem. – 2015. – Vol. 54. – P. 3125-3133.
212. Veronelli M., Dechert S., Schober A., Demeshko S., Meyer F. 1,1'-Bis(pyrazol-4-yl)ferrocenes: Potential Clip Ligands and Their Supramolecular Structures // Eur. J. Inorg. Chem. – 2017. – Vol. 2. – P. 446-453.

213. Veronelli M., Dechert S., Demeshko S., Meyer F. 1,1'-Bis(pyrazol-3-yl)ferrocene: A Clip Ligand That Forms Supramolecular Aggregates and Prismatic Hexanuclear Coinage Metal Complexes // *Inorg. Chem.* – 2015. – Vol. 54. – P. 6917-6927.
214. Tang W.-J., Yang H., Peng S.-K., Xiao Z.-M., Huang G.-Q., Zheng J., Li D. Multistimuli-responsive behavior of a phosphorescent Cu₃pyrazolate₃ complex for luminescent logic gates and encrypted information transformation // *Inorg. Chem. Front.* – 2023. – Vol. 10. – P. 2594-2606.
215. Zhan S. Z., Chen W., Zheng J., Ng S. W., Li D. Luminescent polymorphic aggregates of trinuclear Cu(I)-pyrazolate tuned by intertrimeric CuN(Py) weak coordination bonds // *Dalton Trans.* – 2021. – Vol. 50. – P. 1733-1739.
216. Zhang J. X., He J., Yin Y. G., Hu M. H., Li D., Huang X. C. Novel thermochromism relating to supramolecular cuprophilic interaction: design, synthesis, and luminescence of copper(I) pyrazolate trimer and polymer // *Inorg. Chem.* – 2008. – Vol. 47. – P. 3471-3473.
217. Vanga M., Diroll B. T., Munoz-Castro A. R., Dias H. V. R. Filling the gap with a bulky diaryl boron group: fluorinated and non-fluorinated copper pyrazolates fitted with a dimesityl boron moiety on the backbone // *Dalton Trans.* – 2023. – Vol. 52. – P. 16356-16363.
218. Xiao Z.-M., Yang J.-X., Chen X., Tang W.-J., Peng S.-K., Hao D.-B., Zhao Z.-P., Zheng J., Li D. A fluorescence–phosphorescence dual-emissive Cu₃(pyrazolate)₃ complex with highly tunable emission colours for anticounterfeiting and temperature sensing // *Inorg. Chem. Front.* – 2024. – Vol. 11. – P. 1808-1818.
219. Chi Y., Lay E., Chou T. Y., Song Y. H., Carty A. J. Deposition of Silver Thin Films Using the Pyrazolate Complex [Ag(3,5-(CF₃)₂C₃HN₂)]₃ // *Chem. Vap. Depos.* – 2005. – Vol. 11. – P. 206-212.

220. Grünebaum M., Buchheit A., Günther C., Wiemhöfer H.-D. New efficient synthetic routes to trifluoromethyl substituted pyrazoles and corresponding β -diketones // *Tetrahedron Lett.* – 2016. – Vol. 57. – P. 1555-1559.
221. Au V. K.-M. Organic Light-Emitting Diodes Based on Luminescent Self-Assembled Materials of Copper(I) // *Energ. Fuel.* – 2021. – Vol. 35. – P. 18982-18999.
222. Zhu C., Zeng H., Liu C., Cai Y., Fang X., Jiang H. Regioselective Synthesis of 3-Trifluoromethylpyrazole by Coupling of Aldehydes, Sulfonyl Hydrazides, and 2-Bromo-3,3,3-trifluoropropene // *Org. Lett.* – 2020. – Vol. 22. – P. 809-813.
223. Rodionov A. N., Gerasimova M. D., Osipova E. Y., Korlyukov A. A., Peregudov A. S., Simenel A. A. Synthesis of bis-ferrocenylpyrazoles via ferrocenylalkylation reaction // *Monatsh. Chem.* – 2017. – Vol. 148. – P. 925-932.
224. Rasika Dias H. V., Polach S. A., Wang Z. Coinage metal complexes of 3,5-bis(trifluoromethyl)pyrazolate ligand: Synthesis and characterization of $\{[3,5-(\text{CF}_3)_2\text{Pz}]\text{Cu}\}_3$ and $\{[3,5-(\text{CF}_3)_2\text{Pz}]\text{Ag}\}_3$ // *J. Fluor. Chem.* – 2000. – Vol. 103. – P. 163-169.
225. Kwon B. S., Haq A. K., Pomerantz S. H., Halaban R. Isolation and sequence of a cDNA clone for human tyrosinase that maps at the mouse c-albino locus // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* – 1987. – Vol. 84. – P. 7473-7477.
226. Finazzi-Agro A., Zolla L., Flamigni L., Kuiper H. A., Brunori M. Spectroscopy of carbon monoxide-hemocyanins. Phosphorescence of the binuclear carbonylated copper centers // *Biochemistry.* – 1982. – Vol. 21. – P. 415-418.
227. Kurtz D. M. Dioxygen-binding Proteins, *Comprehensive Coordination Chemistry II.* – Oxford: Pergamon, 2003. – C. 229-260.
228. Decker H., Hellmann N., Jaenicke E., Lieb B., Meissner U., Markl J. Minireview: Recent progress in hemocyanin research // *Integr. Comp. Biol.* – 2007. – Vol. 47. – P. 631-644.

229. Sorrell T. N., Jameson D. L. Synthesis, structure, and reactivity of monomeric two-coordinate copper(I) complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – Vol. 105. – P. 6013-6018.
230. Sorrell T. N., Malachowski M. R. Mononuclear three-coordinate copper(I) complexes: synthesis, structure, and reaction with carbon monoxide // *Inorg. Chem.* – 1983. – Vol. 22. – P. 1883-1887.
231. Sorrell T. N., Jameson D. L. Synthesis and characterization of sterically hindered CuN₄ complexes of tripod ligands // *Inorg. Chem.* – 1982. – Vol. 21. – P. 1014-1019.
232. Sorrell T. N., Borovik A. S. Absorption, emission, and photophysical properties of copper(I) pyrazole complexes and their carbonyl adducts // *Inorg. Chem.* – 1987. – Vol. 26. – P. 1957-1964.
233. Lin R. B., Liu S. Y., Ye J. W., Li X. Y., Zhang J. P. Photoluminescent Metal-Organic Frameworks for Gas Sensing // *Adv. Sci.* – 2016. – Vol. 3. – P. 1500434.
234. Wang W., Zhang Y., Jin W. J. Halogen bonding in room-temperature phosphorescent materials // *Coord. Chem. Rev.* – 2020. – Vol. 404. – P. 213107.
235. Olivo G., Capocasa G., Del Giudice D., Lanzalunga O., Di Stefano S. New horizons for catalysis disclosed by supramolecular chemistry // *Chem. Soc. Rev.* – 2021. – Vol. 50. – P. 7681-7724.
236. Ravotto L., Ceroni P. Aggregation induced phosphorescence of metal complexes: From principles to applications // *Coord. Chem. Rev.* – 2017. – Vol. 346. – P. 62-76.
237. Sivchik V., Kochetov A., Eskelinen T., Kisel K. S., Solomatina A. I., Grachova E. V., Tunik S. P., Hirva P., Koshevoy I. O. Modulation of Metallophilic and pi-pi Interactions in Platinum Cyclometalated Luminophores with Halogen Bonding // *Chem. Eur. J.* – 2021. – Vol. 27. – P. 1787-1794.

238. Santini C., Gioia Lobbia G., Pettinari C., Pellei M., Valle G., Calogero S. Syntheses and Spectroscopic and Structural Characterization of Silver(I) Complexes Containing Tertiary Phosphines and Hydrotris(pyrazol-1-yl)-, Hydrotris(4-bromopyrazol-1-yl)-, Hydrotris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-, and Hydrotris(3-methyl-2-thioxo-1-imidazolyl)borates // *Inorg. Chem.* – 1998. – Vol. 37. – P. 890-900.
239. Zhu M., Chen J., Guo R., Xu J., Fang X., Han Y.-F. Cobalt phthalocyanine coordinated to pyridine-functionalized carbon nanotubes with enhanced CO₂ electroreduction // *Appl. Catal. B* – 2019. – Vol. 251. – P. 112-118.
240. Tiekink E. R. T. Supramolecular assembly based on “emerging” intermolecular interactions of particular interest to coordination chemists // *Coord. Chem. Rev.* – 2017. – Vol. 345. – P. 209-228.
241. Yang J., Zhen X., Wang B., Gao X., Ren Z., Wang J., Xie Y., Li J., Peng Q., Pu K., Li Z. The influence of the molecular packing on the room temperature phosphorescence of purely organic luminogens // *Nat. Commun.* – 2018. – Vol. 9. – P. 840.
242. Martini D., Pellei M., Pettinari C., Skelton B. W., White A. H. Synthesis, spectroscopic and structural characterization of Cu(II) derivatives of tris(pyrazol-1-yl)methanes // *Inorg. Chim. Acta* – 2002. – Vol. 333. – P. 72-82.
243. Di D., Romanov A. S., Yang L., Richter J. M., Rivett J. P., Jones S., Thomas T. H., Abdi Jalebi M., Friend R. H., Linnolahti M., Bochmann M., Credgington D. High-performance light-emitting diodes based on carbene-metal-amides // *Science*. – 2017. – Vol. 356. – P. 159-163.
244. Rader R. A., McMillin D. R., Buckner M. T., Matthews T. G., Casadonte D. J., Lengel R. K., Whittaker S. B., Darmon L. M., Lytle F. E. Photostudies of 2,2'-bipyridine bis(triphenylphosphine)copper(1+), 1,10-phenanthroline bis(triphenylphosphine)copper(1+), and 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline bis(triphenylphosphine)copper(1+) in solution and in rigid,

low-temperature glasses. Simultaneous multiple emissions from intraligand and charge-transfer states // J. Am. Chem.Soc. – 1981. – Vol. 103. – P. 5906-5912.

245. Breddels P. A., Berdowski P. A. M., Blasse G., McMillin D. R. Luminescence of some CuI complexes // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. – 1982. – Vol. 78. – P. 595-601.

246. Bergmann L., Braun C., Nieger M., Bräse S. The coordination- and photochemistry of copper(I) complexes: variation of N^N ligands from imidazole to tetrazole // Dalton Trans. – 2018. – Vol. 47. – P. 608-621.

247. Mak T. C., Zhao L. Multinuclear silver ethynide supramolecular synthons for the construction of coordination networks // Chem. Asian J. – 2007. – Vol. 2. – P. 456-467.

248. Zhang Q., Chen X.-L., Chen J., Wu X.-Y., Yu R., Lu C.-Z. Four highly efficient cuprous complexes and their applications in solution-processed organic light-emitting diodes // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5. – P. 34424-34431.

249. Jin J. L., Xie Y. P., Cui H., Duan G. X., Lu X., Mak T. C. W. Structure-Directing Role of Phosphonate in the Synthesis of High-Nuclearity Silver(I) Sulfide-Ethynide-Thiolate Clusters // Inorg. Chem. – 2017. – Vol. 56. – P. 10412-10417.

250. Kobayashi A., Komatsu K., Ohara H., Kamada W., Chishina Y., Tsuge K., Chang H. C., Kato M. Photo- and vapor-controlled luminescence of rhombic dicopper(I) complexes containing dimethyl sulfoxide // Inorg. Chem. – 2013. – Vol. 52. – P. 13188-13198.

251. Xie Y.-P., Mak T. C. W. Synthetic and Structural Studies on High-Nuclearity Silver Ethynide Cluster Systems // J. Clust. Sci. – 2013. – Vol. 25. – P. 189-204.

252. He L. H., Luo Y. S., Di B. S., Chen J. L., Ho C. L., Wen H. R., Liu S. J., Wang J. Y., Wong W. Y. Luminescent Three- and Four-Coordinate Dinuclear Copper(I) Complexes Triply Bridged by Bis(diphenylphosphino)methane and Functionalized 3-(2'-Pyridyl)-1,2,4-triazole Ligands // Inorg. Chem. – 2017. – Vol. 56. – P. 10311-10324.

253. Xu J.-P., Zou W., Zhan S.-Z., Zheng J., Wu K., Zhang G.-H., Li J.-H., Li M., Ning G.-H., Li D. Visible-light excited luminescent trigonal prismatic metallocages from a template-directed assembly // *Inorg. Chem. Front.* – 2021. – Vol. 8. – P. 3222-3229.
254. Halbes-Letinois U., Weibel J. M., Pale P. The organic chemistry of silver acetylides // *Chem. Soc. Rev.* – 2007. – Vol. 36. – P. 759-69.
255. Yersin H., Czerwieniec R., Shafikov M. Z., Suleymanova A. F. TADF Material Design: Photophysical Background and Case Studies Focusing on Cu(I) and Ag(I) Complexes. Highly Efficient OLEDs: Materials Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence. – 2018. – P. 1-60.
256. Huang C. H., Yang M., Chen X. L., Lu C. Z. Bright bluish-green emitting Cu(I) complexes exhibiting efficient thermally activated delayed fluorescence // *Dalton Trans.* – 2021. – Vol. 50. – P. 5171-5176.
257. Singh K., Long J. R., Stavropoulos P. Ligand-Unsupported Metal–Metal (M = Cu, Ag) Interactions between Closed-Shell d10 Trinuclear Systems // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – Vol. 119. – P. 2942-2943.
258. Kunkely H., Pawlowski V., Vogler A. Copper(I) binap complexes (binap=(2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl). Luminescence from IL and LLCT states // *Inorg. Chem. Commun.* – 2008. – Vol. 11. – P. 1003-1005.
259. Lin J., Wang Y., Gnanasekaran P., Chiang Y.-C., Yang C.-C., Chang C.-H., Liu S.-H., Lee G.-H., Chou P.-T., Chi Y., Liu S.-W. Unprecedented Homoleptic Bis-Tridentate Iridium(III) Phosphors: Facile, Scaled-Up Production, and Superior Chemical Stability // *Adv. Func. Mat.* – 2017. – Vol. 27. – P. 1702856.

260. Muller K., Schubert A., Jozak T., Ahrens-Botzong A., Schünemann V., Thiel W. R. Electronic Effects in the Catalytic Hydrosilylation with In-Situ Generated Iron(II)-Catalysts // Chem. Cat. Chem. – 2011. – Vol. 3. – P. 887-892.
261. Kuei C.-Y., Tsai W.-L., Tong B., Jiao M., Lee W.-K., Chi Y., Wu C.-C., Liu S.-H., Lee G.-H., Chou P.-T. Bis-Tridentate Ir(III) Complexes with Nearly Unitary RGB Phosphorescence and Organic Light-Emitting Diodes with External Quantum Efficiency Exceeding 31% // Adv. Mat. – 2016. – Vol. 28. – P. 2795-2800.
262. Liu Y., Yiu S.-C., Ho C.-L., Wong W.-Y. Recent advances in copper complexes for electrical/light energy conversion // Coord. Chem. Rev. – 2018. – Vol. 375. – P. 514-557.
263. Lin Y. Y., Lai S. W., Che C. M., Fu W. F., Zhou Z. Y., Zhu N. Structural variations and spectroscopic properties of luminescent mono- and multinuclear silver(I) and copper(I) complexes bearing phosphine and cyanide ligands // Inorg. Chem. – 2005. – Vol. 44. – P. 1511-1524.
264. Das S., Sharma S., Singh H. B., Butcher R. J. Metallophilic Mercuraazamacrocycles Derived from Bis{6-formyl-(2,3,4-trimethoxy)phenyl}mercury: Reactivity with d^{10} and d^8 Metal Ions // Eur. J. Inorg. Chem. – 2018. – Vol. 2018. – P. 4093-4105.
265. Ho D. M., Bau R. Preparation and structural characterization of $[Ag_2(dpm)_2(NO_3)_2]$ and $[Ag_4(dpm)_4(NO_3)_2]^{2+}[PF_6]^{2-}$: conformational flexibility in the M2P4 core structure of bis(diphenylphosphino)methane complexes // Inorg. Chem. – 1983. – Vol. 22. – P. 4073-4079.
266. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Rob M. A., Cheeseman J. R., Jr. J. A. M., Vreven T., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Bakken V., Adamo C.,

Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C., Pople J. A. Gaussian 09, Revision C.01. - Inc., Wallingford, CT. – 2009.

267. Baerends E. J., Ziegler T., Autschbach J., Bashford D., Bérces A., Bickelhaupt F. M., Bo C., Boerrigter P. M., Cavallo L., Chong D. P., Deng L., Dickson R. M., Ellis D. E., van Faassen M., Fan L., Fischer T. H., Fonseca Guerra C., Ghysels A., Giammona A., van Gisbergen S. J. A., Götz A. W., Groeneveld J. A., Gritsenko O. V., Grüning M., Gusarov S., Harris F. E., van den Hoek P., Jacob C. R., Jacobsen H., Jensen L., Kaminski J. W., van Kessel G., Kootstra F., Kovalenko A., Krykunov M. V., van Lenthe E., McCormack D. A., Michalak A., Mitoraj M., Neugebauer J., Nicu V. P., Noodleman L., Osinga V. P., Patchkovskii S., Philipsen P. H. T., Post D., Pye C. C., Ravenek W., Rodríguez J. I., Ros P., Schipper P. R. T., Schreckenbach G., Seldenthuis J. S., Seth M., Snijders J. G., Solà M., Swart M., Swerhone D., te Velde G., Vernooijs P., Versluis L., Visscher L., Visser O., Wang F., Wesolowski T. A., van Wezenbeek E. M., Wiesenekker G., Wolff S. K., Woo T. K., Yakovlev A. L. ADF2014 – Amsterdam, The Netherlands: SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit. – 2014.

268. Neese F. The ORCA program system // WIREs Comput. Mol. Sci. – 2011. – Vol. 2. – P. 73-78.

269. Neese F. Software update: The ORCA program system—Version 5.0 // WIREs Comput. Mol. Sci. – 2022. – Vol. 12.

270. Becke A. D. Density-Functional Thermochemistry. 3. The Role of Exact Exchange // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98. – P. 5648-5652.
271. Lee C. T., Yang W. T., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron-Density // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 37. – P. 785-789.
272. Yanai T., Tew D. P., Handy N. C. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) // Chem. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 393. – P. 51-57.
273. Zhao Y., Truhlar D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals // Theor. Chem. Acc. – 2008. – Vol. 120. – P. 215-241.
274. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // J. Chem. Phys. – 1999. – Vol. 110. – P. 6158-6170.
275. Lin Y. S., Li G. D., Mao S. P., Chai J. D. Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Improved Dispersion Corrections // J. Chem. Theory Comput. – 2013. – Vol. 9. – P. 263-72.
276. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2005. – Vol. 7. – P. 3297-305.
277. Rolfes J. D., Neese F., Pantazis D. A. All-electron scalar relativistic basis sets for the elements Rb-Xe // J. Comput. Chem. – 2020. – Vol. 41. – P. 1842-1849.
278. Lu T., Chen F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer // J. Comput. Chem. – 2012. – Vol. 33. – P. 580-92.

279. Liu Z., Lu T., Chen Q. An sp-hybridized all-carboatomic ring, cyclo[18]carbon: Electronic structure, electronic spectrum, and optical nonlinearity // *Carbon*. – 2020. – Vol. 165. – P. 461-467.
280. Martin R. L. Natural transition orbitals // *J. Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 118. – P. 4775-4777.
281. Neese F. Efficient and accurate approximations to the molecular spin-orbit coupling operator and their use in molecular g-tensor calculations // *J. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 122. – P. 34107.
282. Falivene L., Cao Z., Petta A., Serra L., Poater A., Oliva R., Scarano V., Cavallo L. Towards the online computer-aided design of catalytic pockets // *Nat. Chem.* – 2019. – Vol. 11. – P. 872-879.
283. AIMAll (Version 15.05.18). – Keith T. A.: TK Gristmill Software. – Overland Park KS, USA. – 2015.
284. Crossley N. S., Green J. C., Nagy A., Stringer G. Electronic-Structure of Transition-Metal Indenyl Compounds - a He-I and He-II Photoelectron Spectroscopic Study of $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_3]$, $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2]$, $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2]$, and $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$ // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1989. – Vol.11. – P. 2139-2147.
285. Kudinov A. R., Petrovskii P. V., Struchkov Y. T., Yanovskii A. I., Rybinskaya M. I. Synthesis of Slipped Triple-Decker and Tetra-Decker Cationic Ruthenium Complexes with the Mu, η^6 -Indenyl Ligand - X-Ray Structure of $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{Mu}, \eta^5\text{-}\eta^6\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ru}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)]\text{Pf}_6$ // *J. Organomet. Chem.* – 1991. – Vol. 421. – P. 91-115.
286. Molotkov A. P., Arsenov M. A., Kapustin D. A., Muratov D. V., Shepel N. E., Fedorov Y. V., Smol'yakov A. F., Knyazeva E. I., Lypenko D. A., Dmitriev A. V., Aleksandrov A. E., Maltsev E. I., Loginov D. A. Effect of Cp-Ligand Methylation on Rhodium(III)-Catalyzed

Annulations of Aromatic Carboxylic Acids with Alkynes: Synthesis of Isocoumarins and PAHs for Organic Light-Emitting Devices // ChemPlusChem. – 2020. – Vol. 85. – P. 334-345.

287. Kudinov Alexander R., Loginov Dmitry A., Starikova Zoya A., Petrovskii Pavel V., Corsini M., Zanello P. Iron- and Ruthenium-Containing Triple-Decker Complexes with a Central Pentaphospholyl Ligand – X-ray Structures of $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\mu\text{-}\eta\text{:}\eta\text{-P5})\text{Ru}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)]\text{PF}_6$ and $[(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu\text{-}\eta\text{:}\eta\text{-P5})\text{Ru}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)]\text{PF}_6$ // Eur. J. Inorg. Chem. – 2002. – Vol. 2002. – P. 3018-3027.