

УДК 547.918:543.42:615.074

DOI 10.29039/2413-1725-2025-11-1-301-309

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ БРОМИДА И ИОДИДА МЕДИ(I) С 3-ПИРИДИН-4-ИЛ-5-(4-ХЛОРФЕНИЛ)-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ

Захаров К. С., Гусев А. Н., Брага Е. В.

*Институт биохимических технологий, экологии и фармации (структурное подразделение)
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского», Симферополь,
Республика Крым, Россия
E-mail: kostya.zakharov002@mail.ru*

Методом рентгеноструктурного анализа были установлены кристаллические структуры координационных соединений бромид и иодида меди(I) с трифенилфосфином и 3-пиридин-4-ил-5-(4-хлорфенил)-1Н-1,2,4-триазолом. Бромид меди(I) образует мооядерный комплекс моноклинной сингонии в пространственной группе $P2_1/n$, в то время как иодид меди(I) – биядерный комплекс триклинной сингонии с плоским ядром ромбической формы Cu_2I_2 в пространственной группе $P\bar{1}$.

Ключевые слова: мооядерные комплексы, биядерные комплексы, координационные соединения меди(I), триазолы, рентгеноструктурный анализ, кристаллическая структура, TADF.

ВВЕДЕНИЕ

Люминесцентные комплексы Cu(I) в последнее время привлекают все больше внимания исследователей как перспективные излучатели, благодаря структурно настраиваемым фотофизическим свойствам [1–3]. Обычно производные Cu(I) обладают долгоживущей фосфоресценцией за счет переноса заряда металл-лиганд (Metal to Ligand Charge-Transfer или MLCT) и/или внутрилигандных переходов [4, 5]. В то же время эти комплексы могут проявлять термически активированную замедленную флуоресценцию (Thermally Activated Delayed Fluorescence или TADF), что позволяет достичь 100 % внутренней квантовой эффективности [6]. До недавнего времени большинство примеров реализации TADF-механизма было обнаружено для соединений платиновых металлов, стоимость и распространенность которых не позволяет широко внедрять в производство устройства на их основе [7–9].

Из литературных данных известно, что TADF люминесцентные комплексы Cu(I) условно можно разделить на два основных класса: мооядерные и многоядерные комплексы, причем вторых гораздо больше [6]. Мооядерные TADF-люминесцентные комплексы Cu(I) включают преимущественно катионные и нейтральные тетракоординированные соединения, в основном принадлежащие к типам $[Cu(N^{\wedge}N)_2]$ и $[Cu(N^{\wedge}N)(P^{\wedge}P)]$. Однако в 2011 году Хитоми Охара предложил довольно простые мооядерные комплексы Cu(I)-галогенидов, $[CuX(PPh_3)_2(L)]$ (X=галогенид-ион, PPh_3 =трифенилфосфин, L=N-гетероароматический лиганд) демонстрирующих чрезвычайно интенсивную люминесценцию, реализуемую по

TADF механизму [10, 11]. Используя данный подход, в настоящей работе был выбран 3-пиридин-4-ил-5-(4-хлорфенил)-1*H*-1,2,4-триазол в качестве N-гетероциклического лиганда для создания новых представителей мооядерных TADF – люминофоров меди(I) [12–15].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Все реагенты и растворители коммерчески доступны и использовались без дополнительной очистки: 4-цианопиридин, гидразид 4-хлорбензойной кислоты, метиловый спирт, уксусная кислота, металлический натрий, этиленгликоль, хлороформ, трифенилфосфин, CuBr и CuI (Sigma-Aldrich).

Получение 3-пиридин-4-ил-5-(4-хлорфенил)-1H-1,2,4-триазола (L). Синтез лиганда осуществлялся в два этапа согласно методам описанных в литературе (рис. 1) [12–13].

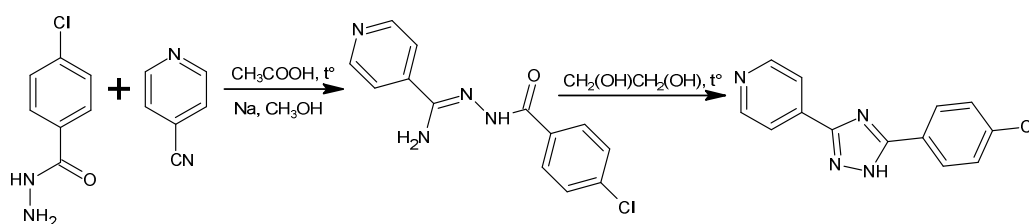


Рис. 1. Схема синтеза 3-пиридин-4-ил-5-(4-хлорфенил)-1*H*-1,2,4-триазола.

Получение $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_2(\text{L})]$ (комплекс 1). Смесь CuBr (0,144 г, 1 ммоль), PPh_3 (0,262 г, 1 ммоль) и L (0,257 г, 1 ммоль) растворяли в 30 мл $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3$ (1:1) при нагревании. Перемешивание продолжали в течение 2 ч, не растворившуюся твердую фракцию отфильтровывали. На следующий день из фильтрата начали образовываться желтые призматические кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа монокристаллов, которые собирали фильтрованием.

Получение $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{L})_2]$ (комплекс 2). Смесь CuI (0,191 г, 1 ммоль), PPh_3 (0,262 г, 1 ммоль) и L (0,257 г, 1 ммоль) растворяли в 30 мл $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3$ (1:1) при нагревании. Перемешивание продолжали в течение 2 ч, не растворившуюся твердую фракцию отфильтровывали. На следующий день из фильтрата начали образовываться желтые призматические кристаллы, которые собирали фильтрованием.

Рентгеноструктурный анализ был выполнен на дифрактометре Bruker Smart APEX II при температуре 100 К в Институте общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН. Эмпирические поправки на поглощение были применены для обоих комплексов с использованием программы SADABS. Структуры были решены в программе OLEX2 с использованием метода Intrinsic Phasing и уточнены с помощью SHELXL полноматричным методом наименьших квадратов по F² с анизотропными термическими параметрами для всех неводородных атомов [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате синтеза координационных соединений были получены желтые призматические монокристаллы методом медленного упаривания маточного раствора пригодные для анализа методом рентгеновской кристаллографии. Кристаллы обоих соединений выветриваются при хранении на воздухе, умеренно растворимы в полярных и малополярных растворителях, таких как ацетонитрил, метанол и хлороформ, значительно хуже растворяются в бензоле и других неполярных растворителях.

Рентгеноструктурным анализом были определены пространственные структуры синтезированных координационных соединений. Основные кристаллографические данные представлены в таблице 1.

Таблица 1

Кристаллографические данные синтезированных координационных соединений меди(I)

Параметры	Комплекс 1 [CuBr(PPh ₃) ₂ (L)]	Комплекс 2 [Cu ₂ I ₂ (PPh ₃) ₂ (L) ₂]
Брутто-формула	C ₄₉ H ₃₉ BrClCuN ₄ P ₂	C ₆₂ H ₄₈ Cl ₂ Cu ₂ I ₂ N ₈ P ₂
M _r	924.68	1418.88
Кристаллическая решетка	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$
Температура (K)	100	100
a (Å)	11.576(4)	11.1474(7)
b (Å)	22.327(8)	12.4142(8)
c (Å)	16.759(6)	12.7807(9)
α (°)	90	107.727(2)
β (°)	103.322(8)	113.258(2)
γ (°)	90	101.795(2)
V (Å ³)	4215(3)	1437.34
Z	4	1
μ (mm ⁻¹)	1.646	2.010
Crystal size (mm)	0.5 × 0.19 × 0.05	0.18 × 0.16 × 0.1
T _{min} , T _{max}	0.516, 0.747	0.557, 0.747
Количество измеренных, независимых и наблюдаемых [I > 2σ(I)] отражений	40909, 10430, 7447	15850, 7084, 5912
R _{int}	0.0762	0.0445
R[F ² > 2 σ (F ²)]	0.0679	0.0378
wR(F ²)	0.1687	0.0868
S	1.025	1.037
Количество параметров	523	352
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0.93, -0.83	1.10, -0.72

Комплекс 1 кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/n$ и имеет мооядерную структуру (рис. 2). Атом Cu находится в тетраэдрическом окружении, состоящем из атома Br, двух атомов P из PPh_3 и атома N пиридиньного кольца моодентантного лиганда L. Все лиганды терминальные. Расстояния Cu–Br и Cu–N составляют 2,540 и 2,079 Å соответственно. Длины связи Cu–P различаются: 2,271 и 2,277 Å. Валентные углы вокруг центра Cu лежат в диапазоне от $100,2(1)^\circ$ до $116,2(5)^\circ$, что может быть следствием стерических затруднений между лигандами. Геометрия координационного окружения атома меди является искаженной тетраэдрической ($\tau_4 = 0,91$) [17]. Триазольный лиганд немного скручен: торсионные углы между ароматическими кольцами и центральным триазольным кольцом составляют $1,0(8)^\circ$ и $11,4(7)^\circ$.

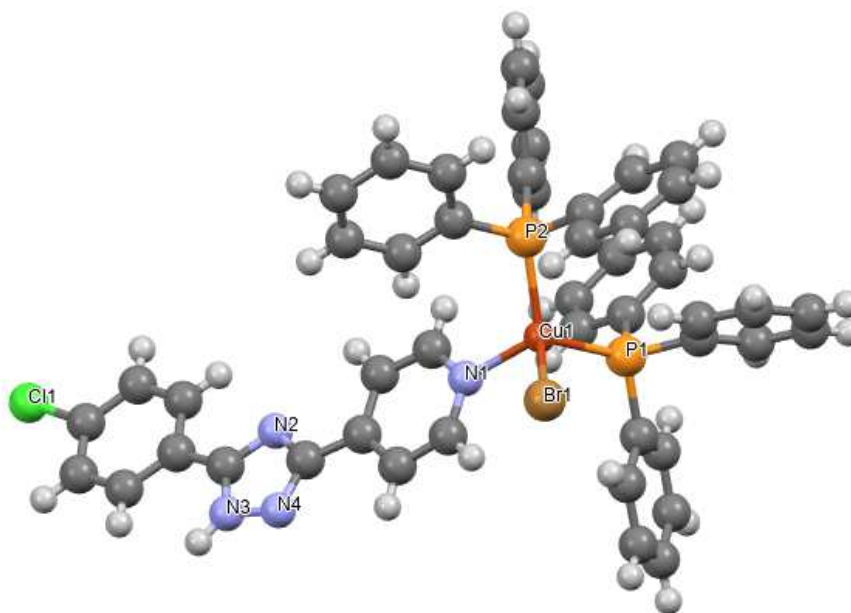


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса 1.

Для комплекса 1 также наблюдаются межмолекулярные контакты $C \cdots Cl$ и $C-H \cdots Cl$. Атом хлора, расположенный в лиганде L, образует галогенную связь с атомом углерода пиридиньного кольца N-гетероциклического лиганда и связь с атомом водорода в бензольном кольце трифенилфосфина, а также еще одну связь с атомом водорода пиридиньного кольца N-гетероциклического лиганда, но уже другой молекулы (рис. 3). Координированный бромид-ион образует две межмолекулярные связи: с NH-группой триазола и с атомом водорода в бензольном кольце N-гетероциклического лиганда соседней молекулы.

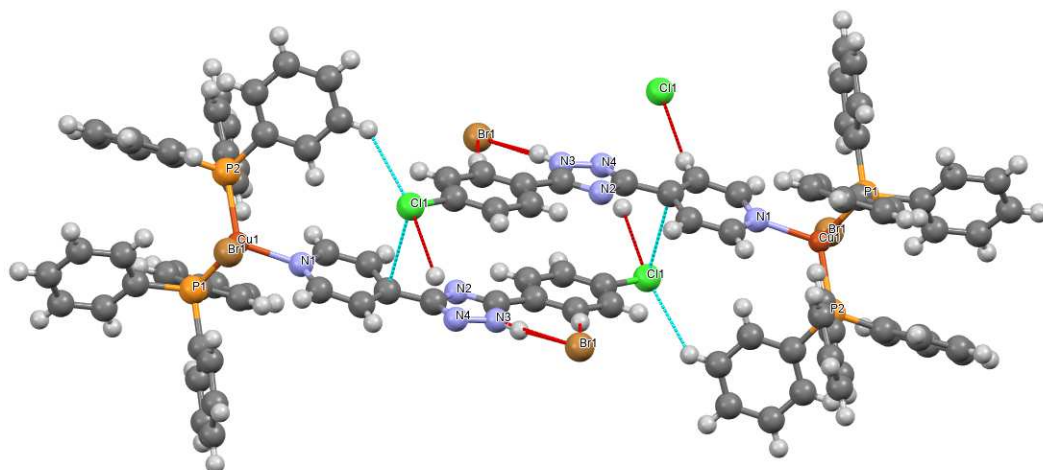


Рис. 3. Молекулярная упаковка комплекса 1.

Комплекс 2 кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$. В отличие от 1 комплекса, имеет биядерную структуру с плоским ядром ромбической формы Cu_2I_2 ($\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 2,895 Å, $\text{I}\cdots\text{I}$ 4,501 Å), имеющим кристаллографический центр инверсии в центре димерного кольца (рис. 4). Каждый центр Cu находится в тетраэдрическом координационном окружении, состоящем из двух мостиковых атомов I, одного атома P из PPh_3 и атома N пиридиньного кольца монодентатного лиганда L. Расстояния Cu–I лежат в диапазоне 2,657 – 2,695 Å. Длина связи Cu–N составляет 2,054 Å, для Cu–P 2,236 Å, что согласуется с полученными нами ранее данными для аналогичных димерных комплексов [17–18]. Расстояние $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ в димере длиннее по сравнению с суммой радиусов Ван-дер-Ваальса Cu (2,80 Å), что предполагает отсутствие купрофильного связывающего взаимодействия. Углы вокруг центров Cu варьируются от $101,46(8)^\circ$ до $114,50(2)^\circ$, что аналогично 1 комплексу указывает на наличие стерических затруднений между лигандами в молекуле. Геометрия координационного окружения атома меди также является искаженной тетраэдрической ($\tau_4=0,94$). Триазольный лиганд уже заметно скручен: торсионные углы между ароматическими кольцами и центральным триазольным кольцом составляют $4,1(6)^\circ$ и $25,0(6)^\circ$.

Для комплекса 2 наблюдаются межмолекулярные контакты $\text{C}\cdots\text{Cl}$. Атом хлора, расположенный в лиганде L, образует галогенную связь с двумя атомами углерода бензольного кольца трифенилфосфина (рис. 5). Координированный иодид-ион образует связь с NH-группой триазола соседней молекулы.

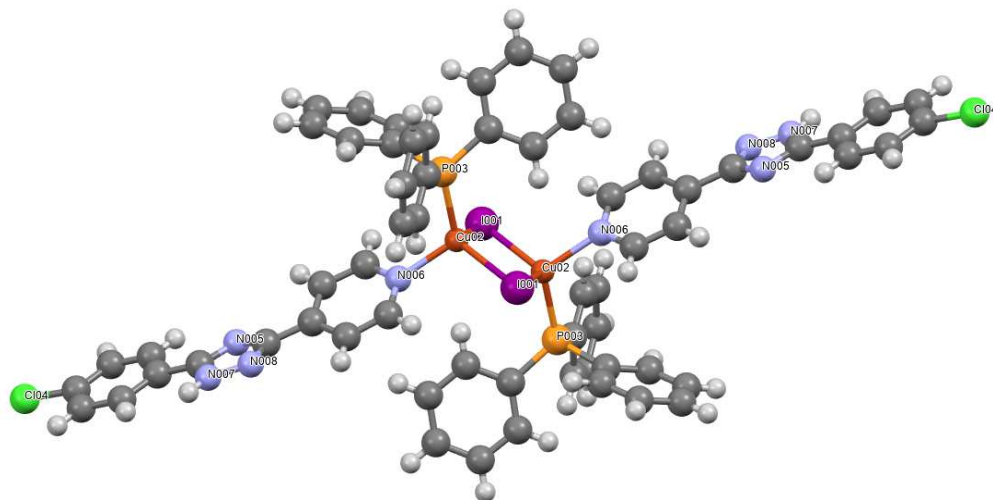


Рис. 4. Молекулярная структура комплекса 2.

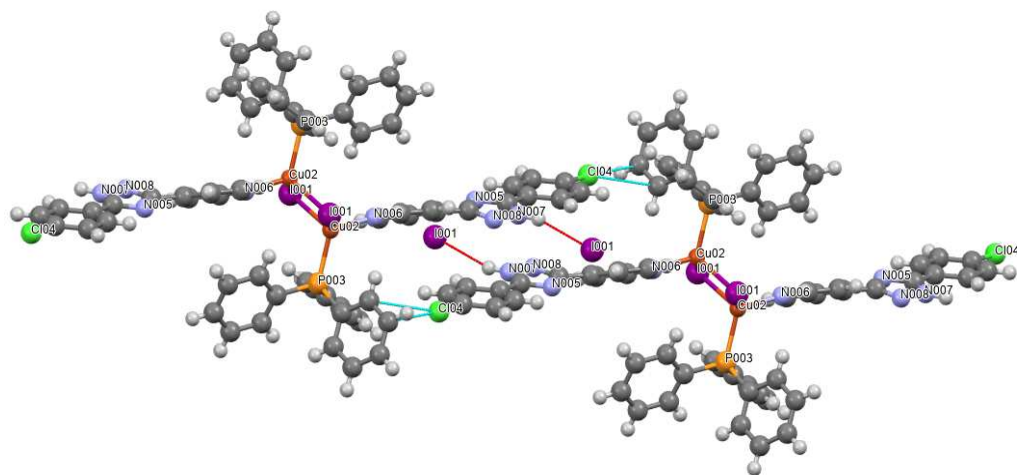


Рис. 5. Молекулярная упаковка комплекса 2.

Таким образом, в ходе проведенного исследования было установлено, что природа галогенид-аниона в исходной соли меди(I) является ключевым фактором, определяющим строение комплексов с 3-пиридин-4-ил-5-(4-хлорфенил)-1*H*-1,2,4-триазолом: в случае бромид-аниона образуется мооядерный комплекс, а для иодид-аниона – биядерный. Полученные результаты расширяют возможности целенаправленного синтеза комплексов с заданным строением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследованы кристаллические структуры двух новых координационных соединений меди(I) методом рентгеноструктурного анализа.
2. Координационные соединения имеют принципиально разное строение, несмотря на различие только в ионе галогена.
3. Комплекс $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_2(\text{L})]$ кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $\text{P2}_1/\text{n}$ и имеет моноядерную структуру.
4. Комплекс $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{L})_2]$ кристаллизуется в триклинной пространственной группе $\text{P}\bar{1}$, имеет биядерную структуру с плоским ядром ромбической формы Cu_2I_2 .

Список литературы

1. Yang X. Recent advances in the design of afterglow materials: Mechanisms, structural regulation strategies and applications / X. Yang, G. I. N. Waterhouse, S. Lu, J. Yu // *Chem. Soc. Rev.* – 2023. – Vol. 52. – P. 8005–8058.
2. Tsuge K. Luminescent copper (I) complexes with halogenido-bridged dimeric core / K. Tsuge, Y. Chishina, H. Hashiguchi, Y. Sasaki, M. Kato, S. Ishizaka, N. Kitamura // *Coord. Chem. Rev.* – 2016. – Vol. 306. – P. 636–651.
3. Mensah A. Recent progress in luminescent Cu(I) halide complexes: A mini-review / A. Mensah, J. J. Shao, J. L. Ni, G. J. Li, F. M. Wang, L. Z. Chen // *Front. Chem.* – 2022. – P. 816363–816370.
4. Armaroli N. Photoactive mono- and polynuclear Cu(I)–phenanthrolines. A viable alternative to Ru (II)–polypyridines? / N. Armaroli // *Chem. Soc. Rev.* – 2001. – Vol. 30. – P. 113–124.
5. Ruthkosky M. Electron and energy transfer from CuI MLCT excited states / M. Ruthkosky, C. A. Kelly, F. N. Castellano, G. J. Meyer // *Coord. Chem. Rev.* – 1998. – Vol. 171. – P. 309–322.
6. Housecroft C. E. TADF: Enabling luminescent copper (I) coordination compounds for light-emitting electrochemical cells, / C. E. Housecroft, E. C. Constable // *J. Mater. Chem.* – 2022. – C. 10. – P. 4456–4482.
7. Amouri H. Luminescent complexes of platinum, iridium, and coinage metals containing N-heterocyclic carbene ligands: Design, structural diversity, and photophysical properties / H. Amouri // *Chem. Rev.* – 2023. – Vol. 123. – P. 230–270.
8. Alsaedi M. S. Insight into luminescent iridium complexes: Their potential in lightemitting electrochemical cells / M. S. Alsaedi // *J. Saudi Chem. Soc.* – 2022. – P. 101442–101484.
9. Liu Z. Luminescent iridium complexes and their applications / Z. Liu, Z. Bian, C. Huang // *Mol. Organomet. Mater. Opt.* – 2010. – P. 113–142.
10. Ohara H. Simple and extremely efficient blue emitters based on mononuclear Cu(I)-halide complexes with delayed fluorescence / H. Ohara, A. Kobayashi, M. Kato // *Dalton Trans.* – 2014. – Vol. 43. – P. 17317–17323.
11. Ohara H. Effects of N-heteroaromatic ligands on highly luminescent mononuclear copper (I)-halide complexes / H. Ohara, A. Kobayashi, M. Kato // *Comptes Rendus Chimie* – 2015. – Vol. 18. – P. 766–775.
12. Gusev A. Structure and excitationdependent emission of novel zinc complexes with pyridyltriazoles / A. Gusev, E. Braga, E. Zamnius, M. Kiskin, M. Kryukova, A. Baryshnikova, B. Minaev, G. Baryshnikov, H. Ågren, W. Linert // *RSC Adv.* – 2019. – P. 22143–22152.
13. Gusev A. Structure and tuneable luminescence in polymeric zinc compounds based on 3-(3-pyridyl)-5-(4-pyridyl)-1,2,4-triazole / A. Gusev, E. Braga, Y. Baluda, M. Kiskin, M. Kryukova, N. Karaush-Karmazin, G. Baryshnikov, A. Kuklin, B. Minaev, H. Ågren, // *Polyhedron* – 2020. – Vol. 191. – P. 114768–114776.
14. Gusev A. N. Zinc(II) complexes of 3,5-bis(4-pyridyl)-1H-1,2,4-triazole: Synthesis, the role of counter-anions in the formation of a type of crystal structure, and luminescence properties / A. N. Gusev, E. V. Braga, E. A. Zamnius, I. A. Nauhatskiy, M. A. Kryukova, M. A. Kiskin, E. V. Alexandrov, A. V. Sokolov, W. Linert // *Polyhedron.* – 2023. – Vol. 243. – P. 116573–116581.

15. Gusev A. Structure and emission properties of dinuclear copper (I) complexes with pyridyltriazole / A. Gusev, M. Kiskin, E. Braga, E. Zamnius, M. Kryukova, N. Karaush-Karmazin, G. Baryshnikov, B. Minaev, W. Linert // RSC Adv. – 2023. – Vol. 13. – P. 3899–3909.
16. Гуржий В. В. Расшифровка кристаллических структур в программном комплексе OLEX2 / В. В. Гуржий, А. А. Золотарев. – СПб.: Издательство Санкт-Петербургского университета, 2017. – 80 с.
17. Gusev A. 0D and 1D-dimensional Cu(I)-based halides pyridyltriazoles basis: Synthesis, Structures, and photophysical properties/ A. Gusev, E. Braga, E. Zamnius, K. Zakharov, M. Kiskin, W. Linert // Inorganica Chimica Acta. – 2024. – Vol. 568. – P. 122077–122084.
18. Брага Е. В. Биядерные и полимерные комплексы меди(I): синтез, структура и фотолюминесцентные свойства / Е. В. Брага, А. Н. Гусев, К. М. Мамонтов, К. С. Захаров // XX Международная конференция «Спектрометрия координационных соединений»: тезисы докладов. – Краснодар, 2024. – С. 10.

COORDINATION COMPOUNDS OF COPPER(I) BROMIDE AND IODIDE WITH 3-PYRIDINE-4-YL-5-(4-CHLOROPHENYL)-1H-1,2,4-TRIAZOLE

Zakharov K. S., Gusev A. N., Braga E. V.

*Institute of biochemical technologies, ecology and pharmacy CFU by the name of V. I. Vernadsky, Simferopol, Russia
E-mail: kostya.zakharov002@mail.ru*

Luminescent Cu(I) complexes have recently attracted increasing attention from researchers as promising environmentally friendly emitters due to their structurally tunable photophysical properties. Typically, Cu(I) derivatives exhibit long-lived phosphorescence due to metal-ligand charge transfer (MLCT) and/or intraligand transitions. At the same time, these complexes can exhibit thermally activated delayed fluorescence (TADF), which allows achieving 100 % internal quantum efficiency. Until recently, most examples of the TADF mechanism were found for platinum metal compounds, the cost and prevalence of which do not allow for the widespread introduction of devices based on them into production. It is known from the literature that TADF luminescent Cu(I) complexes can be conditionally divided into two main classes: mononuclear and polynuclear complexes, with the latter being much more numerous. Mononuclear Cu(I) TADF complexes include predominantly cationic and neutral tetracoordinated compounds, mainly belonging to the $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]$ and $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]$ types. However, in 2011, Hitomi Ohara proposed rather simple mononuclear Cu(I)-halide complexes, $[\text{CuX}(\text{PPh}_3)_2(\text{L})]$ (X=halide ion, PPh_3 =triphenylphosphine, L=N-heteroaromatic ligand), demonstrating extremely intense luminescence realized by the TADF mechanism. Using this approach, in the present work, 3-pyridin-4-yl-5-(4-chlorophenyl)-1H-1,2,4-triazole was selected as an N-heterocyclic ligand for the creation of new representatives of mononuclear TADF-copper(I) phosphors.

The synthesized complexes have fundamentally different spatial structures, despite the difference only in the halogen ion during the synthesis of the compounds. Copper(I) bromide forms a mononuclear complex of monoclinic syngony in the space group $\text{P2}_1/\text{n}$,

while copper(I) iodide is a binuclear complex of triclinic syngony with a flat core of the rhombic form Cu_2I_2 in the space group $P\bar{1}$.

Keywords: mononuclear complexes, binuclear complexes, copper(I) coordination compounds, triazoles, X-ray structural analysis, crystal structure, TADF.

References

1. Ustimenko V. N., Ponomareva T. G. *Rational methods for a definition of Saccharums in vegetative production (theses of the report in the scientific conference)*. J. Theses and reports of participants in the Russian theoretical and scientifically-practical, anniversary conference «Agrobiological bases of the adaptable-and-landscape technology of the agricultural production» (devoted to the 100 anniversary from the building of the bioresources and wildlife management Academy) (on October, 12-16th, 2018, Simferopol), 19 (Simferopol: ABWM CFU named by V. I. Vernadsky, 2018).
2. Ashford M. R. F. *Titrimetric methods of the organic compounds analysis. Methods of a direct titration*. 555 p. (Izd-vo Chemistry, Moscow, 1968). (in Russ.).
3. Gumerov T. J., Markova K. J., Valoeva D. I., Reshetnik O. A. Application of the Lejnl-Ejnon method in the analysis of reducing sugars in an extract of a cape gooseberry. *J. Bulletin technological university*. **20(2)**, 144 (2017).
4. Romanova A. K., Ignatyev A. R., Mudrik V. A., Permjakov S. E., Ivanov B. N. Influence of the glucose excess on physiological and biochemical characteristics of the sugar beet leaves depending on the age of leave and of all plant. *J. Physiology of plants*, **55(2)**, 219 (2008).
5. Ustimenko V. N., Khodakov G. V. Thermodynamics and kinetic models of a connatural biosynthesis of monoterpenic components of essential oils in plants by the sorts Artemisia. *J. Scientific notes CFU by the name of V.I. Vernadsky: Biology. Chemistry*, **4(70), (3)**, 219 (2018).
6. Jatsimirsky K. B. *Kinetic analysis methods*, 200 p. (Chemistry, Moscow, 1967). (in Russ.).
7. Schmidt R., Sapunov V. N. *Unformed kinetics. In search of chemical reactions paths*: translated from English. 264 p. (World, Moscow, 1985) (in Russ.).
8. Larsen R. U. *Engineering calculations in Excel*. 544 p. (Williams, Moscow, 2001). (in Russ.).
9. Zakgajm A. J. *Introduction in modeling of chemical and technology processes*. 2 ed. 288 p. (Chemistry, Moscow, 1982). (in Russ.).