

УДК 546.712+543.4

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА(II) С 3-ХЛОР-6-(3,5-ДИМЕТИЛ-1H-ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)ПИРИДАЗИНОМ

© 2025 г. М. Д. Нафиков^{а, б}, М. И. Рахманова^б, Н. В. Первухина^б, Д. Ю. Наумов^б,
М. М. Сыроковашин^б, К. А. Виноградова^{б, *}

^аНовосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

^бИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: kioassar@mail.ru

Поступила в редакцию 12.09.2024 г.

После доработки 04.12.2024 г.

Принята к публикации 04.12.2024 г.

Синтезированы комплексы бромида, перхлората и салицилата марганца(II) с 3-хлор-6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)пиридазином (L). Комплексы $[\text{MnL}_2\text{Br}_2]$ (I), $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2$ (II) и $[\text{Mn}_3\text{L}_2(\text{Sal})_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (III) получены по реакции соответствующих солей марганца(II) и L в органических средах при мольном соотношении 1 : 1. По данным рентгеноструктурного анализа, комплексы I и II имеют одноядерное молекулярное и ионное строение соответственно, III – трехядерное молекулярное. В комплексах атомы Mn находятся в искаженно-октаэдрическом окружении, координационный полиэдр – MnN_4Br_2 (I), MnN_4O_2 (II), $\text{Mn}(1)\text{N}_2\text{O}_4$ и $\text{Mn}(2)\text{O}_6$ (III). Для комплексов I–III исследованы фотолюминесцентные (ФЛ) свойства в твердом состоянии и в растворе. В спектре поглощения комплекса III по сравнению со спектром L наблюдаются новые полосы при 310 и 340 нм, при возбуждении в этой области наблюдается двухполосная эмиссия с максимумами при 390 и 445 нм и наносекундными временами жизни. В твердом состоянии при температуре 300 К комплекс III обладает малоинтенсивной фосфоресценцией ($\lambda_{\text{макс}} = 420$ нм). При охлаждении до 77 К в спектре ФЛ комплекса III появляются полосы при 520 и 585 нм, в спектре возбуждения наблюдаются полосы при 520 и 460 нм, обусловленные переходами в ионе Mn^{2+} . Для комплексов I и III определены величины эффективного магнитного момента при 300 К, равные 5.82 и 5.70 М.Б. соответственно.

Ключевые слова: координационные соединения марганца(II), синтез, пиридазин, кристаллическая структура, флуоресценция, фосфоресценция

DOI: 10.31857/S0044457X25020109, EDN: ICGZGH

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время OLED-технология широко применяется для создания цветных дисплеев и других устройств [1, 2], так как имеет ряд преимуществ: высокую световую эффективность, лучшую передачу цвета, широкий угол обзора, высокую контрастность, низкое энергопотребление, малый вес, более быстрое время отклика и потенциальную возможность создания больших цветных [1, 3] и гибких дисплеев [4]. Люминофоры в органических светодиодах по природе релаксации возбужденных состояний можно разделить на три поколения: флуоресцентные, фосфоресцентные и ТАЗФ (термически активированную замедленную флуоресценцию) [5]. Первое поколение OLED создавалось на флуоресцентных

эмиттерах. Согласно теореме о квантовой спиновой статистике, при электрическом возбуждении может возникать только 25% синглетных состояний, которые и приводят к излучательной релаксации, вследствие чего внешний квантовый выход таких устройств не превышает 25% [6, 7]. Второе и третье поколения OLED-устройств содержат триплетные эмиттеры, которые могут преобразовывать возбужденные триплетные состояния в излучающие синглетные состояния. Таким образом, эти соединения в OLED могут достигать 100%-ной квантовой эффективности. Второе поколение OLED включает фосфоресцентные эмиттеры в качестве основы эмиссионного слоя [8, 9]. Указанные эмиттеры производятся обычно из металлоорганических

фосфоресцирующих комплексов тяжелых металлов, таких как Ir(III) и Pt(II). Однако их практическое применение в повседневной жизни осложняется низкой распространенностью и высокой стоимостью используемых металлов. В основе третьего поколения OLED лежат соединения, демонстрирующие ТАЗФ [10]. Подобные соединения могут выступать альтернативой фосфоресцирующим комплексам, их синтезируют на основе таких металлов, как Ag^+ , Cu^+ [10, 11], и некоторых органических соединений [12–15].

В свою очередь, переходы в металлическом ионе также приводят к фосфоресценции ($f-f$ -переходы [16–20] и $d-d$ -переходы [21, 22]). При этом лиганд, координированный к металлическому центру, является антенной для поглощения энергии возбуждения с ее последующей передачей на ион металла. Комплексы марганца(II) могут обладать эмиссией за счет любого из перечисленных выше переходов, но наиболее распространена эмиссия за счет $d-d$ -переходов в Mn^{2+} (переход ${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1$) [21, 22]. Характерная геометрия координационного окружения иона Mn(II) – тетраэдрическая (КЧ = 4) или октаэдрическая (КЧ = 6). Обычно фотолюминесценция (ФЛ) комплексов марганца(II) зависит от геометрии координационного узла. Так, для КЧ = 4 характерна зеленая эмиссия [23–34], а для КЧ = 6 – красная или красно-оранжевая [21, 22, 35]. Более низкоэнергетическое красно-оранжевое излучение октаэдрического Mn^{2+} объясняется большей силой кристаллического поля в октаэдре, что приводит к меньшему зазору между уровнями ${}^4\text{T}_1(\text{G})$ и ${}^6\text{A}_1$ по сравнению с тетраэдрическим окружением [21, 22].

В литературе описаны способы получения тетраэдрических комплексов Mn(II), обладающих ФЛ в зеленой области спектра [34–43], преимущественно это комплексы марганца(II) с органическими лигандами, содержащими группу $\text{P}=\text{O}$ [38, 39, 42, 44], или наиболее распространенные ионные комплексы с анионом $[\text{MnX}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [36, 40, 42, 45]. В последних положение полосы ФЛ мало зависит от выбора катиона. Максимум эмиссии таких комплексов находится в области 500–525 нм [31, 32, 36, 37, 46–48]. На основе комплекса марганца(II) из работы [46] был создан белый светодиод, демонстрирующий очень низкое напряжение включения (2.7 В) и высокий внешний квантовый выход (11.42%) при хорошем значении яркости (7413 кд/м²)

за счет правильно подобранных слоев в светодиоде. В литературе очень мало примеров исследования электролюминесцентных свойств комплексов Mn(II) [38, 49–51]. Напротив, октаэдрические комплексы Mn(II) чаще обладают красной люминесценцией [52–54], обусловленной тем же переходом (${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1$), однако известны случаи голубой или зеленой эмиссии за счет внутрелигандных переходов [55–65] или переходов с переносом заряда [66]. В указанных работах в качестве органических лигандов использовали в основном лиганды с группой $\text{P}=\text{O}$. Работ с использованием N-донорных лигандов для люминесцирующих комплексов марганца(II) в литературе значительно меньше [54, 67–69]. Например, в работе [54] сообщается, что комплекс марганца(II) с 4-метил-2-амино-пиримидином демонстрирует красную эмиссию за счет $d-d$ -переходов в ионе Mn^{2+} . Таким образом, с одной стороны, люминесцирующие комплексы марганца(II) с N-донорными лигандами наименее исследованы, а с другой – от них можно ожидать эмиссионных свойств, в том числе в красной области спектра, что представляет научный и практический интерес.

В представленном исследовании в качестве бидентатного N-донорного лиганда выбран 3-хлор-6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)пиридазин (L) по ряду причин. В состав молекулы L входят N-гетероциклы, что способствует смещению спектра ФЛ в видимую область, кроме того, на основе пиридазина, как и других диазинов, синтезируется большое количество органических люминофоров для OLED [70]. В работе [71] продемонстрировано применение производного 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина для синтеза комплексов марганца(II), обладающих ФЛ в синей и зеленой областях спектра. Также соединение L относительно просто синтезировать в две стадии из недорогих и коммерчески доступных реагентов, а комплексы Mn(II) с этим лигандом неизвестны. Несмотря на относительную простоту синтеза соединения L, в литературе описаны комплексные соединения кобальта, меди, иридия, родия и рутения на основе этого лиганда, из них только 11 комплексов имеют известную кристаллическую структуру [72–79]. При этом в основном наблюдается бидентатно-циклический способ координации атомами N¹ и N³ пиразольного и пиридазинового циклов, и только в редких случаях участвует атом N² пиридазинового цикла [79].

В настоящей работе синтезированы три комплекса марганца(II) с 3-хлор-6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)пиридазином: $[\text{MnL}_2\text{Br}_2]$ (I), $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (II) и $[\text{Mn}_3\text{L}_2(\text{Sal})_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (III). Комплексы I и III структурно охарактеризованы, для комплекса II найдена структурная модель координационной части $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Для синтезированных комплексов марганца(II) исследована фотолюминесценция в твердом состоянии и в растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в работе $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), Na_2CO_3 (х. ч.), салициловая кислота $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ (х. ч.), HClO_4 (49.49%), Na (х. ч.), 3,6-дихлоропиридазин (98%), гидразин гидрат ("ТКАНТ", ч. д. а.), ацетилацетон (ОАО "Реактив", ч. д. а.) CH_2Cl_2 (х. ч.), CH_3CN (х. ч.), диметилсульфоксид-*d*6 (ООО "Сольвекс", >99.9%), хлороформ-*d* (ООО "Сольвекс", >99.9%) являются коммерчески доступными. В работе их использовали без дополнительной очистки. Перхлорат марганца(II) $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получали в две стадии: синтез карбоната марганца(II) по реакции водных растворов хлорида марганца(II) и карбоната натрия и растворение карбоната марганца(II) в водном растворе хлорной кислоты. Коммерчески доступный $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (96%) дополнительно осушали перегонкой над металлическим натрием. 3-Хлор-6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)пиридазин (L) был синтезирован в две стадии по известным методикам: первая стадия – реакция 3,6-дихлоропиридазина с гидразином гидратом [80], вторая стадия – реакция 3-хлор-6-гидразинилпиридазин гидрата с ацетилацетоном [81]. Состав и чистота полученных 3-хлор-6-гидразинилпиридазин гидрата и соединения L были подтверждены результатами элементного анализа и спектроскопией ЯМР ^1H .

Синтез салицилата марганца(II) дигидрата $[\text{Mn}_2\text{Sal}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$. Навеску бесцветных кристаллов салициловой кислоты (300.0 мг, 2.172 ммоль) растворяли при перемешивании и нагревании (95°C) в 25 мл H_2O , при этом кислота практически не растворялась. Навеску порошка MnCO_3 (124.8 мг, 1.086 ммоль) при перемешивании добавляли к водной суспензии салициловой кислоты небольшими порциями, при этом наблюдали выделение газа. Через несколько минут раствор становился практически прозрачным. Полученный раствор выпаривали до образования неокрашенного осадка, далее реакционную смесь

охлаждали до 4°C. Осадок отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали небольшим количеством холодного этанола и сушили на воздухе. Выход составил 187.1 мг (47%).

Найдено, %: C 45.8; H 4.0.

Для $\text{MnC}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_8$

вычислено, %: C 46.0; H 3.9.

Небольшие бесцветные прозрачные призматические кристаллы были получены из маточного раствора через две недели. По данным РСА, они имеют состав $[\text{Mn}_2\text{Sal}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$, пр. гр. и параметры элементарной ячейки этих кристаллов ($P2_1/c$; $a = 15.5189(6)$; $b = 12.2823(5)$; $c = 7.5652(3)$ Å; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 96.6990(10)^\circ$; $\gamma = 90^\circ$; $V = 1432.14$ Å³) совпадают с таковыми для известных структур (CCDC FUWCIJ04) [82, 83].

Синтез комплекса $[\text{MnL}_2\text{Br}_2]$ (I). Бесцветный прозрачный горячий раствор соединения L (80.0 мг, 0.383 ммоль) в 1 мл CH_2Cl_2 при перемешивании по каплям добавляли к раствору $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (109.9 мг, 0.383 ммоль) в 4 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, при этом выпадения осадка и изменения цвета не наблюдали. Примерно через месяц в полученном растворе сформировались бесцветные игольчатые кристаллы, которые, по данным РСА, являются кристаллами соединения L (ромбическая модификация, табл. 1), что отличается от кристаллической структуры, опубликованной в [78]. Полученный раствор с кристаллами соединения L снова был оставлен на медленную кристаллизацию. Через ~3 мес. в растворе образовались небольшие желто-оранжевые сростки пластинчатых кристаллов. По данным РСА, кристаллы имеют состав $[\text{MnL}_2\text{Br}_2]$. Полученные кристаллы отфильтровывали, промывали 0.5 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, высушивали на воздухе. Выход составил 74.6 мг (60%).

Найдено, %: C 33.9; H 3.0; N 16.8.

Для $\text{MnC}_{18}\text{H}_{20}\text{ON}_8\text{Cl}_2\text{Br}_2$

вычислено, %: C 33.2; H 3.1; N 17.2.

Синтез комплекса $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (II). Бесцветный прозрачный горячий раствор $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (390.5 мг, 1.198 ммоль) в 2 мл CH_3CN при перемешивании по каплям добавляли к раствору соединения L (250.0 мг, 1.198 ммоль) в 2 мл CH_2Cl_2 , при этом раствор немного желтел, выпадения осадка не наблюдали. Через месяц в полученном растворе выросли очень маленькие однородные желтые кристаллы. По данным РСА, они имеют состав $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$. Полученные кристаллы были отфильтрованы,

промыты ацетонитрилом и высушены на воздухе. Выход составил 495.9 мг (89%).

Найдено, %: С 23.1; Н 2.9; N 12.3.

Для $\text{MnC}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{N}_8\text{Cl}_4 \cdot 0.7(\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$

вычислено, %: С 23.1; Н 3.0; N 12.0.

Полученный образец (145.4 мг), загрязненный перхлоратом марганца(II), промывали холодным ацетонитрилом (~3–4 мл), высушивали на воздухе. Выход 58.1 мг (39%).

Найдено, %: С 28.8; Н 3.1; N 14.3.

Для $\text{MnC}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{N}_8\text{Cl}_4 \cdot 0.18(\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$

вычислено, %: С 28.3; Н 3.1; N 14.6.

Синтез комплекса $[\text{Mn}_3\text{L}_2(\text{Sal})_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (III).

К горячему раствору салицилата марганца(II) (20.0 мг, 0.055 ммоль) в 4 мл CH_3CN при перемешивании по каплям добавляли прозрачный бесцветный раствор L (11.4 мг, 0.055 ммоль) в 2 мл CH_2Cl_2 , при этом раствор немного желтел. Через 20–30 мин перемешивания и нагревания (65°C) раствор начинал мутнеть, а желтая окраска усиливалась. Дальнейшее охлаждение реакционной смеси до комнатной температуры приводило к образованию еще большего количества светло-желтого осадка. Осадок отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали 1 мл CH_3CN , высушивали на воздухе. Выход 16.9 мг (62%).

Найдено, %: С 51.2; Н 3.9; N 8.9.

Для $\text{C}_{64}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{Mn}_3\text{N}_{10}\text{O}_{18}$

вычислено, %: С 51.7; Н 3.7; N 9.4.

Через месяц в маточном растворе выросли небольшие светло-желтые кристаллы призматической формы. По данным PCA, кристаллы имеют состав $[\text{Mn}_3\text{L}_2(\text{Sal})_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$.

Элементный анализ (С, Н, N) всех образцов, кроме комплекса II, был выполнен по стандартной методике на vario MICRO cube, для комплекса II – на приборе EA-3000 (Eurovector, Italy) по стандартной методике. ИК-спектры комплексов и соединения L регистрировали на ИК-Фурье-спектрометрах Scimitar FTS 2000 Fourier-spectrometer DIGILAB в диапазоне 4000–400 cm^{-1} (таблетки в KBr) и Vertex 80 Bruker в диапазоне 600–100 cm^{-1} (таблетки в полиэтилене). Для съемки спектров диффузного отражения (СДО) образцы комплексов смешивали с сульфатом бария в массовом соотношении ~1 : 100, для записи СДО соединения L кювету полностью заполняли чистым веществом L. СДО образцов записывали на приборе UV-3101 PC Shimadzu.

Спектры представлены как функция Кубелки–Мунка, $F(R) = (1 - R)^2/2R$, где R – коэффициент диффузного отражения образца по сравнению с BaSO_4 . Электронные спектры поглощения в растворах записывали на спектрофотометре СФ-2000. Для записи спектров поглощения и спектров ФЛ в растворе использовали ацетонитрил (Криохром, сорт 0) без дополнительной очистки.

Порошковые дифрактограммы соединений L, $[\text{Mn}_2\text{Sal}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$, I–III записывали на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, линейный детектор LYNXEYE XE-T, диапазон углов 2θ 5°–70° для $[\text{Mn}_2\text{Sal}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$, 3°–40° для L, I–III, шаг 0.03°, накопление 0.5 с в точке). Порошковые дифрактограммы соединений L, $[\text{Mn}_2\text{Sal}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$, I–III записывали также на приборе Tongda TD-3700 (Dandong Tongda Science and Technology, Dandong, Китай; CuK_α -излучение; $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, линейный детектор Dectris Mythen2 1D, диапазон углов 2θ 3°–40°, шаг 0.0286°, накопление 1 с в точке). Образцы для исследования на Bruker D8 Advance и на Tongda TD-3700 готовили следующим образом: поликристаллы истирали в агатовой ступке в присутствии гептана; полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой или стеклянной кюветы; после высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина ~100 мкм).

Магнитный момент исследуемых образцов измеряли методом Фарадея. Навески образцов (4–80 мг) в открытой кварцевой ампуле помещали в измерительную ячейку установки, в которой в ходе измерений поддерживали постоянную температуру 300 К. Напряженность магнитного поля составляла 8.6 кЭ. Величина эффективного магнитного момента являлась результатом 10 независимых измерений. Спектры ЯМР ^1H соединения L и промежуточного продукта 3-хлор-6-гидразинилпиридазин гидрата были записаны на приборе Bruker Advance 500 в CDCl_3 и $\text{DMSO}-d_6$ соответственно.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов соединений L и II выполнен при 150 К на дифрактометре Bruker D8 Venture, оснащенном детектором CMOS PHOTON III и микрофокусным источником $\text{I}\mu\text{S}$ 3.0 (фокусирующие зеркала Монтея, излучение MoK_α). Интенсивности отражений измерены методом ϕ - и ω -сканирования узких (0.5°) фреймов. Редукция данных проведена с помощью пакета программ APEX3 [84]. Параметры элементарной ячейки и массив

экспериментальных отражений при 150 К для соединений I и III получены на дифрактометре Bruker Nonius X8Apex с 4K CCD-детектором с использованием ϕ -сканирования. Поправки на поглощение введены с помощью программы SADABS [85], которая использует многократные измерения одних и тех же отражений при разных ориентациях кристалла. Структуры L, I и III расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием комплекса программ SHELX2014 [86]. Атомы водорода органических лигандов расставлены геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента для соединений L, I и III приведены в табл. 1. Структурные данные для комплексов L, I, III депонированы в КБСД (CCDC, 2380510,

2380511, 2380512 соответственно). Из-за низкого качества полученных монокристаллов для комплекса II определены только параметры элементарной ячейки (табл. 2) и представлена модель строения комплексного катиона $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

Спектры фотолюминесценции и возбуждения комплексов в твердом состоянии и в растворе регистрировали с помощью спектрофлуориметра Horiba Fluorolog 3, оснащенного непрерывными 450 Вт и импульсными ксеноновыми лампами в качестве источников света, охлаждаемым детектором и двойными решетчатыми монохроматорами возбуждения и излучения. Спектры фотолюминесценции и возбуждения корректировали с учетом интенсивности источника (лампа и решетка) и спектрального отклика излучения (детектор и решетка) с помощью стандартных кривых коррекции.

Таблица 1. Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента

Параметр	Соединение		
	L	I	III
Эмпирическая формула	$\text{C}_9\text{H}_9\text{ClN}_4$	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{MnN}_8$	$\text{C}_{64}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{Mn}_3\text{N}_{10}\text{O}_{18}$
M	208.65	632.06	1486.89
Сингония	Ромбическая	Триклинная	Моноклиная
Пр. гр.	$Fdd2$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
a , Å	21.5449(7)	8.2319(3)	10.8554(6)
b , Å	44.1706(15)	8.3124(3)	11.7340(7)
c , Å	4.0026(2)	9.0907(3)	26.3248(16)
α , град		82.462(2)	
β , град		73.692(2)	97.150(3)
γ , град		70.046(2)	
V , Å ³ , Z	3809.1(3), 16	560.75, 1	3327.1(3), 2
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.455	1.872	1.484
μ , мм ⁻¹	0.364	4.414	0.719
$F(000)$	1728	311	1522
Размеры кристалла, мм	$0.40 \times 0.07 \times 0.07$	$0.25 \times 0.12 \times 0.10$	$0.42 \times 0.10 \times 0.10$
Диапазон углов θ , град	2.641–26.022	2.336–26.022	2.296–26.357
Число измеренных рефлексов	7485	5272	36802
Число независимых рефлексов	1860 (0.0407)	2201 (0.0274)	6758 (0.0577)
Полнота сбора данных по $\theta = 25.00^\circ$, %	99.8	99.5	99.8
S -фактор по F^2	1.082	1.072	1.061
R_1 , wR_2 ($I > 2\sigma_I$) ^a	0.0525, 0.1260	0.0229, 0.0619	0.0438, 0.1195
R_1 , wR_2 (все данные)	0.0576, 0.1283	0.0259, 0.0629	0.0637, 0.1278
Остаточная электронная плотность, min/max, $e/\text{\AA}^3$ ($e/\text{\AA}^3$)	0.189/–0.205	0.549/–0.298	1.334/–0.353

^a $R_1 = \sum |F_o| - F_c| / \sum |F_o|$, $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$.

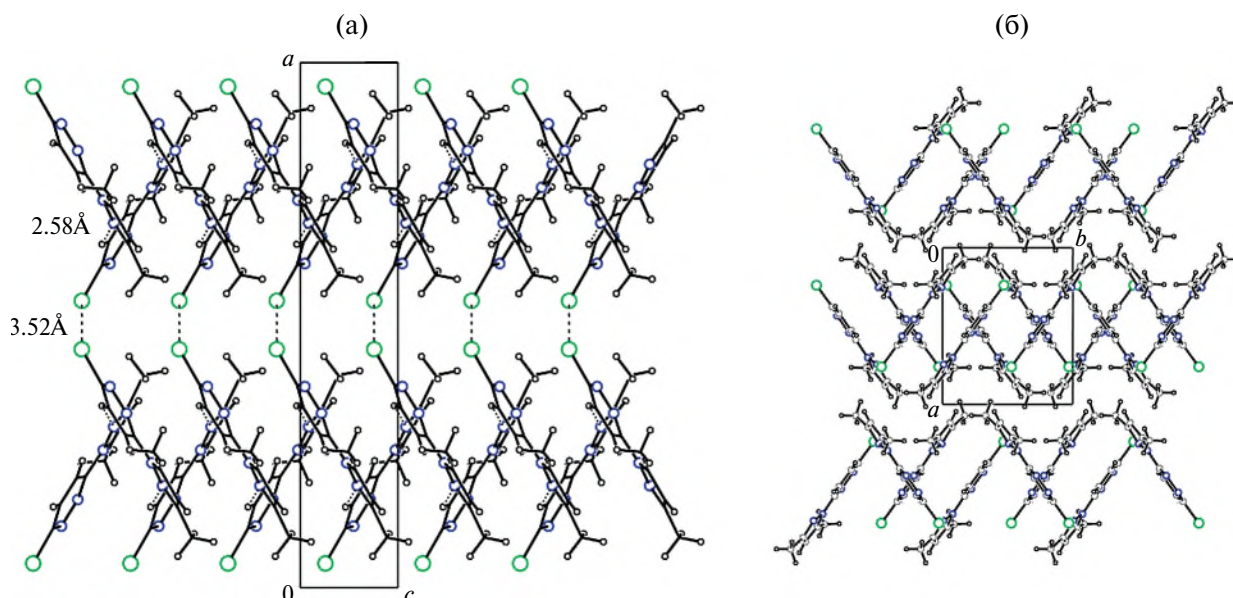


Рис. 1. Проекция структур двух полиморфных модификаций: а – L и б – KUYZIO.

Кинетику затухания фотолюминесценции в наносекундном временном диапазоне для соединений Л и П в твердом состоянии и в растворе ($T = 300$ K) регистрировали методом коррелированного по времени подсчета одиночных фотонов с использованием импульсного источника света NanoLED и контроллера NanoLED-C2. Для записи кинетики затухания соединения Л в твердом состоянии для возбуждения использовали длину волны 300 и 350 нм, регистрацию проводили на максимумах излучения 375 и 440 нм соответственно. Для записи кинетики затухания соединения Л и П в растворе для возбуждения использовали длину волны 300 нм, регистрацию проводили на максимумах излучения 390 и 440 нм для Л и для П соответственно.

Кинетику затухания люминесценции комплекса П в микросекундном диапазоне времени записывали с помощью импульсной ксеноновой лампы ($\lambda_{\text{ex}} = 300$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 420$ нм, $T = 300$ K).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение Л (3-хлор-6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)пиридазин) было получено из 3,6-дихлорпиридазина по известной методике в две стадии: синтез 3-хлор-6-гидразинилпиридазин гидрата [80] и реакция конденсации с ацетилацетоном (рис. S1) [81]. Состав и строение Л и промежуточного продукта были

подтверждены данными элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии (табл. S1, S2, рис. S2, S3 и S4). До начала наших работ была известна его кристаллическая структура [78], которая далее будет обозначена шифром из CCDC – KUYZIO (моноклинная модификация). При кристаллизации комплекса I были получены монокристаллы новой ромбической модификации соединения Л (табл. 1), молекула Л с нумерацией атомов представлена на рис. S5. Длины связей и углы в моноклинной и ромбической полиморфных модификациях соединения Л очень близки (табл. S3), модификации отличаются только упаковкой молекул Л. По данным рентгенофазового анализа установлено, что синтез соединения Л с последующей перекристаллизацией из этанола приводит к получению смеси моноклинной и ромбической фаз, упомянутых ранее (рис. S6). Проекция структур двух модификаций показаны на рис. 1. Межмолекулярные контакты в кристаллической упаковке Л, объединяющие молекулы Л в цепочки, идущие вдоль параметра a (рис. S7), приведены в табл. S3. Также в упаковке новой ромбической фазы обнаружены короткие контакты Cl...Cl (3.52 Å), которые можно отнести к галогенной межмолекулярной связи [87, 88]. Кроме того, в кристаллической структуре наблюдаются стекнинг-взаимодействия между шести- и пятичленными кольцами соседних молекул Л, равные 3.861 Å (рис. S8).

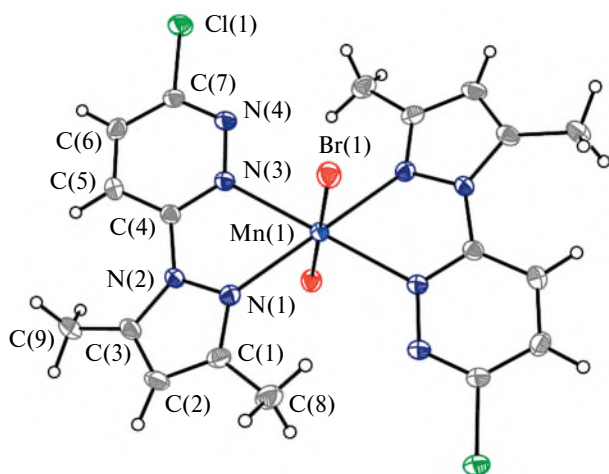


Рис. 2. Строение молекулы комплекса I с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний (50%).

Взаимодействие хлорида марганца(II) с L в разных стехиометрических соотношениях (1 : 1 и 1 : 2) при варьировании различных органических растворителей (смеси EtOH(abs)/CH₂Cl₂ и EtOH(abs)/(CH₃)₂CO) не дает каких-либо видимых изменений, из полученных прозрачных растворов в дальнейшем образуются бесцветные игольчатые либо пластинчатые кристаллы двух фаз соединения L (моноклинной [78] и ромбической), что подтверждают данные РСА. При проведении реакции в избытке хлорида марганца(II) (мольное соотношение 2 : 1, смесь EtOH(abs)/CH₂Cl₂) наблюдается желтый раствор, из-за высокой растворимости комплекса его не удастся выделить в твердую фазу, через несколько месяцев в растворе образуется только порошок соединения L.

Взаимодействие растворов бромида марганца(II) с L в мольной стехиометрии 1 : 1 (EtOH/CH₂Cl₂) не приводит к видимым изменениям. Через 1 мес. в полученном растворе появляются кристаллы, которые, по данным РСА, являются

соединением L (ромбическая модификация, см. выше). Через 4 мес. в полученной реакционной смеси вырастают пластинчатые желто-оранжевые кристаллы комплекса I (схема 1). По данным элементного анализа и РСА, они имеют состав MnL₂Br₂. Эффективный магнитный момент комплекса I составляет 5.82 М.Б., что хорошо согласуется с расчетным значением на изолированный ион Mn²⁺ в высокоспиновом состоянии (табл. 3).

Структура комплекса I молекулярного типа состоит из одноядерных молекул [MnL₂Br₂] (рис. 2). Координационный полиэдр атома Mn(1), лежащего в центре симметрии, — искаженный октаэдр, образованный четырьмя атомами азота (N(3) и N(1)) шести- и пятичленных колец молекулы L и двумя атомами брома. В некоординированных молекулах L атомы азота (N(3) и N(1)) находятся в *транс*-положении, разворот циклов по связи N—C относительно друг друга составляет 5.5° (рис. 1). Бидентатно-циклическая координация L к атому марганца происходит с разворотом пиразольного цикла, атомы N(3) и N(1) располагаются в *цис*-положении (рис. 2), разворот циклов по связи N—C относительно друг друга составляет 13.3°. Такая координация молекулы L приводит к замыканию пятичленных гетероциклов MnN₃C. Описанный способ координации молекулы L реализуется и в кристаллических структурах комплексов II и III. Сравнение длин связей и валентных углов в лиганде L и комплексах I—III позволяет сделать вывод, что при образовании комплексов не происходит существенных изменений в геометрических характеристиках молекулы L помимо описанного разворота пиразольного цикла относительно пиридазинового. Общим в полученных структурах комплексов является то, что в соединении L и в комплексах марганца(II) шести- и пятичленные кольца в молекулах лиганда практически плоские, отклонения атомов от

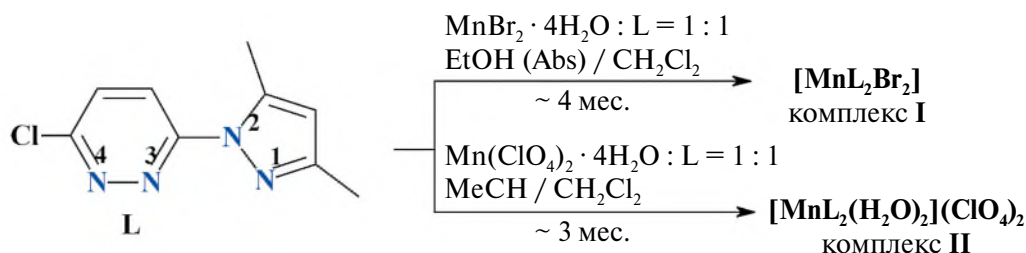


Схема 1. Синтез одноядерных комплексов марганца(II) с L.

среднеквадратичных плоскостей не превышают 0.004 Å для L и 0.01 Å для комплексов. Длины связей и углы в координационном узле молекулы I представлены в табл. S3. В кристаллической структуре комплекса I есть межмолекулярные взаимодействия между атомами брома и атомами водорода пиридазинового кольца и метильной группы (табл. S4, рис. S9). Кроме того, в структуре I имеются стекинг-взаимодействия между шести- и пятичленными кольцами молекул лиганда L соседних молекул комплекса (табл. S4).

По данным РФА, полученный комплекс I однофазный (рис. S10). Интересно, что проведение реакции между бромидом марганца(II) и L в мольном соотношении 2 : 1 приводит к образованию в течение недели той же фазы (рис. S10). Проведение реакции при стехиометрическом соотношении 1 : 2 приводит к выделению новой фазы также состава MnL_2Br_2 .

Для полученных поликристаллических фаз комплексов были записаны ИК-спектры в области 4000–80 cm^{-1} (табл. 4, рис. S11). При сравнении ИК-спектров комплекса I и L в средней области обнаружено появление новых полос и смещение ряда полос, что также подтверждает образование комплекса (рис. S11, табл. 4). ИК-спектр комплекса I в низкочастотной области содержит полосы колебаний связей Mn–Br при 203 cm^{-1} и более слабую полосу при 335 cm^{-1} , отвечающую колебаниям связей Mn–N, которая

также проявляется в спектрах комплексов II, III и отсутствует в спектре L (рис. S12, табл. 4).

При взаимодействии перхлората марганца(II) с L (соотношение 1 : 1) в смеси ацетонитрила и хлористого метилена образуется окрашенный светло-желтый раствор (схема 1). Через ~3 мес. из этого раствора выпадают маленькие желтые кристаллы в смеси с кристаллами соединения L. По данным PCA, состав желтых кристаллов соответствует $[MnL_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$ (комплекс II, рис. 3, табл. 2). Следует отметить, что при соотношении Mn : L = 1 : 2 и аналогичных условиях образуются небольшие желтые вкрапления кристаллов II, покрытых толстым слоем игольчатых кристаллов соединения L.

Впоследствии однородные желтые кристаллы комплекса II были получены из смеси ацетонитрила и диэтилового эфира в течение 3 нед. при мольном соотношении Mn : L = 1 : 1. Параметры и порошковая дифрактограмма этих кристаллов совпадают с параметрами (табл. 2) и расчетной дифрактограммой (рис. S13) полученной ранее структуры. При этом в экспериментальной дифрактограмме обнаружен рефлекс при 21° (2θ), который указывает на примесь исходной соли $Mn(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$, присутствующей в избытке в проведенных синтезах. Сравнение ИК-спектров этой фазы и $Mn(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ выявило широкую полосу при 1625 cm^{-1} , которая однозначно свидетельствует о присутствии соли в обсуждаемой фазе (рис. S11). Элементный анализ также подтверждает наличие этой примеси, в первом синтезе (Mn : L = 1 : 1) получается брутто-формула $[MnL_2(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 0.5(Mn(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O)$, во втором синтезе (Mn : L = 1 : 1) – $[MnL_2(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 0.7(Mn(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O)$. Второй образец промывали ацетонитрилом, поскольку перхлорат марганца(II) в нем имеет высокую растворимость, после этого количество примеси значительно снизилось. По данным элементного анализа, формула имеет следующий вид: $[MnL_2(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 0.18(Mn(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O)$. Результаты магнитных измерений также подтверждают наличие 18% примеси перхлората марганца(II) (табл. 3). Следует отметить, что $Mn(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ не обладает фотолюминесценцией, и последний полученный образец использовали для записи спектров ФЛ.

Из-за низкого качества монокристаллов комплекса II, разупорядочения перхлорат-ионов и координированных молекул L определены только параметры элементарной ячейки, при

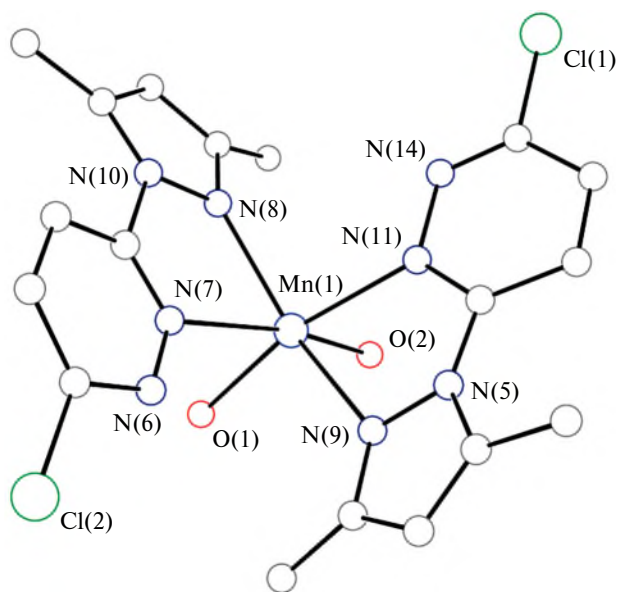


Рис. 3. Строение комплексного катиона $[MnL_2(H_2O)_2]^{2+}$ в структуре II.

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки комплекса II для разных образцов

Синтез	Кристаллографическая информация
Первый (MeCN/CH ₂ Cl ₂ , Mn : L = 1 : 1)	$P2_1/n$, $a = 8.46(2)$, $b = 19.28(3)$, $c = 17.61(4)$ Å, $\beta = 91.38(1)^\circ$, $V = 2871.0$ Å ³
Второй (MeCN/Et ₂ O, Mn : L = 1 : 1)	$P2_1/n$, $a = 8.48(2)$, $b = 19.25(5)$, $c = 17.57(3)$ Å, $\beta = 91.08(1)^\circ$, $V = 2869.7$ Å ³
Третий (EtOH/CH ₂ Cl ₂ , Mn : L = 1 : 3)	$P2_1/n$, $a = 8.45(9)$, $b = 19.33(1)$, $c = 17.65(8)$ Å, $\beta = 91.43(2)^\circ$, $V = 2886.5$ Å ³

Таблица 3. Магнитный момент для комплексов I–III и [Mn₂Sal₄(H₂O)₄]

Соединение	$\mu_{\text{эф}}$, М.Б.	Источник
I	5.82(0)	—
II · 0.18(Mn(ClO ₄) ₂ · 4H ₂ O)	5.59(0)	—
[Mn ₂ Sal ₄ (H ₂ O) ₄]	5.69(2)	5.78 [83],
[Mn ₂ Sal ₄ (H ₂ O) ₄] (перекристаллизованный)	5.67(1)	5.91 [99], 5.90 [100]
III (образец 1)	5.69(8)	—
III (образец 2)	5.67(5)	—

этом независимо от условий синтеза всегда образуется одна и та же кристаллическая структура (табл. 2). Кристаллическую структуру комплекса MnL₂(H₂O)₂](ClO₄)₂ (II) не удалось уточнить с *R*-фактором <20%. Для этого соединения определена только модель структуры. Комплекс имеет ионное строение, строение комплексного катиона [MnL₂(H₂O)₂]²⁺ показано на рис. 3. Координационный полиэдр атома Mn(1) — искаженный октаэдр MnN₄O₂, образованный атомами N пиридазинового и пиразольного циклов двух молекул L и атомами O двух молекул воды. Присутствие молекул воды подтверждается результатами ИК-спектроскопии: в спектре можно выделить полосу колебаний OH-группы при 3425 см⁻¹ (рис. S11). Перхлорат-ионы находятся во внешней сфере, в ИК-спектре присутствует полоса колебаний перхлорат-иона при ~1100 см⁻¹, которая симметрична и похожа на полосу колебаний перхлорат-иона в перхлорате марганца(II), где ион-перхлората тоже не координируется к атому марганца.

При сравнении ИК-спектров обсуждаемого комплекса II и L в средней области видно появление новых полос, в том числе полосы колебаний связи Mn—N при 338 см⁻¹, и смещение ряда полос, что также подтверждает образование комплекса (табл. 4).

Подводя итог описанию структурных особенностей комплексов I и II, можно сделать вывод, что использование как координирующегося (бромид-ион), так и некоординирующегося (перхлорат-ион) аниона приводит к получению одноядерных комплексов, в которых ион марганца(II) координирует две молекулы лиганда независимо от мольного соотношения реагентов. Далее для синтеза комплексов был выбран салицилат марганца(II), чтобы исследовать влияние этого аниона на строение образующихся комплексов и их свойства. Салицилат-ион может как координироваться разными способами (монодентатно [89–91], бидентатно [92], амбидентатно), приводя к образованию различных полиядерных структур [83, 93, 94], так и быть внешнесферным анионом [95].

Салицилат марганца(II) дигидрат был получен по методике, близкой к описанной в [96, 97], по реакции карбоната марганца(II) и салициловой кислоты в водно-этанольном растворе (схема 2). Полученная фаза имеет состав [Mn₂Sal₄(H₂O)₄] (Sal = C₇H₅O₃, салицилат-ион) и совпадает с фазой, описанной в [82, 83], что подтверждено данными РФА (рис. S14). Эффективный магнитный момент указанной соли ниже, чем опубликованные данные (табл. 3), но воспроизводится при перекристаллизации. Взаимодействие салицилата марганца(II) с L в соотношении 1 : 1 в смеси ацетонитрила и хлористого метилена приводит к получению желтого раствора (схема 2), в течение 10–20 мин в реакционной смеси постепенно образуется желтый осадок. По данным элементного анализа была установлена брутто-формула комплекса — Mn₃L₂Sal₆ · 2CH₃CN (комплекс III). Через месяц в маточном растворе выросли небольшие светло-желтые кристаллы призматической формы, которые, по данным РСА, имеют такой же состав. Полученный желтый порошок и выделяющиеся из маточного раствора кристаллы являются одной и той же фазой (рис. S15). При

Таблица 4. Основные колебательные частоты в ИК-спектрах комплексов Mn(II) и L в области 4000–80 см⁻¹

Соединение	$\nu(\text{O}-\text{H})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	ν (ароматических колец)	$\nu(\text{ClO}_4^-)$	Плоскостные $\delta(\text{C}-\text{H})$	Внеплоскостные $\delta(\text{C}-\text{H})$	$\nu(\text{Mn}-\text{O})$	$\nu(\text{Mn}-\text{N})$	$\nu(\text{Mn}-\text{Br})$
I	—	3091, 3052	2983, 2931	—	1574, 1538, 1425	—	1188, 1163, 1140, 1086, 1041, 1034, 1023, 1007, 970, 1132	853, 792, 743	—	—	—
I	—	3084, 3041	2963, 2922	—	1584, 1546, 1474, 1451, 1423	—	1198, 1173, 1121, 1051, 1036, 1009, 991	850, 792, 741	—	335	203
II	3425	3075	2986, 2939	—	1581, 1543, 1474, 1455, 1423	1106	1210, 1175, 1146, 1088, 1008, 988, 941, 929	834, 791, 749	637, 625	338	—
Mn(ClO ₄) ₂ ·4H ₂ O	3400	—	—	—	—	1095	—	—	637, 628	—	—
III	3069	3094, 3065	2940	2247	1596, 1481, 1462, 1422	—	1206, 1169, 1160, 1147, 1125, 1057, 1032, 1009, 987, 956	877, 864, 837, 821, 808, 793, 758, 703	705 666	337	—

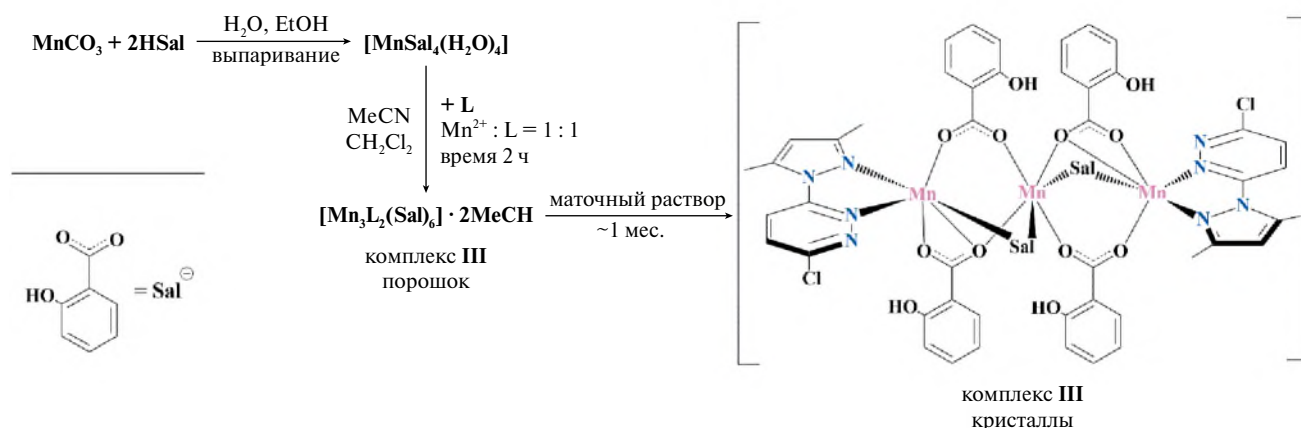


Схема 2. Синтез $[\text{Mn}_2\text{Sal}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ и комплекса III.

этом только молярное соотношение реагентов 1 : 1 в описанной реакции приводит к воспроизводимому получению чистой фазы комплекса III, а при других соотношениях, например 3 : 2 или 1 : 2, индивидуальная фаза не образуется.

По данным РСА, комплекс III представляет собой устойчивый сольват. Структура этого комплекса образована трехъядерными молекулами $[\text{Mn}_3\text{L}_2(\text{Sal})_6]$ и сольватными молекулами ацетонитрила (рис. 4), что подтверждается наличием полосы колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ при 2247 см^{-1} в ИК-спектре комплекса (рис. S11). Координационный полиэдр концевых атомов марганца ($\text{Mn}(1)$ и $\text{Mn}(1')$) — искаженный октаэдр MnN_2O_4 , образованный атомами азота пиридазинового ($\text{N}(3)$) и пиразольного ($\text{N}(1)$) циклов молекулы L и тремя атомами кислорода трех салицилат-ионов. Координационное окружение центрального атома марганца ($\text{Mn}(2)$) также является искаженно-октаэдрическим и образовано атомами кислорода салицилат-ионов (MnO_6). В молекуле комплекса $[\text{Mn}_3\text{L}_2(\text{Sal})_6]$ салицилат-ионы выполняют бидентатно-мостиковую функцию, что обеспечивает образование трехъядерной молекулы. Величина эффективного магнитного момента этого комплекса (~ 5.70 М.Б.) меньше, чем для расчетного момента на изолированный атом марганца (5.92 М.Б.), что может свидетельствовать об обменных взаимодействиях между ионами марганца(II).

В структуре комплекса III присутствуют межмолекулярные взаимодействия между атомами хлора и атомами кислорода салицилат-ионов, а также короткие межмолекулярные связи между атомами водорода пиразольного цикла и атомами O салицилат-ионов (рис. S16). Сохраняются короткие внутримолекулярные водородные связи

между атомом водорода гидроксильной группы и атомом кислорода карбоксильной группы ($\text{O}\cdots\text{O}$ $2.54\text{--}2.62\text{ \AA}$, $\text{O}\cdots\text{H}$ $1.80\text{--}1.90\text{ \AA}$). В ИК-спектре комплекса III видно наличие ОН-групп, объединенных водородными связями, наблюдается также широкая полоса поглощения при 3069 см^{-1} , отвечающая колебаниям связанной водородными связями ОН-группы (рис. S11).

В ИК-спектре комплекса III в низкочастотной области обнаружена слабая полоса при 337 см^{-1} , соответствующая колебаниям связи $\text{Mn}\text{--}\text{N}$ в том же диапазоне, что у комплексов I и II (рис. S12). В области $<700\text{ см}^{-1}$ наблюдаются колебания связей $\text{Mn}\text{--}\text{O}$ (табл. 4), полосы поглощения при 705 и 666 см^{-1} можно отнести к различным колебаниям во фрагменте $\text{Mn}_3\text{O}_{12}\text{N}_4$ (колебания связей $\text{Mn}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Mn}$), колебательные спектры подобных систем детально описаны в [98].

Для комплексов I–III и соединения L были исследованы ФЛ свойства в растворе и в твердом состоянии (рис. 5–7, S17, S18, табл. 5).

Несмотря на то, что соединение L давно известно, описание ФЛ свойств L в литературе не обнаружено. Соединение L обладает флуоресценцией в твердом состоянии, при возбуждении большими энергиями в спектре наблюдается полоса при 375 нм , при возбуждении меньшей энергией — полоса при 440 нм (рис. 5а). Эти полосы имеют два времени жизни возбужденных состояний (τ) — 6.0 и 6.5 нс (табл. 5). При этом соединение L в растворе демонстрирует только одну полосу с флуоресценцией ($\tau = 2.7\text{ нс}$) при 390 нм (рис. 5б). Следует подчеркнуть, что полоса при 440 нм не наблюдается в растворе. Мы предполагаем, что полоса при 390 (в MeCN) и

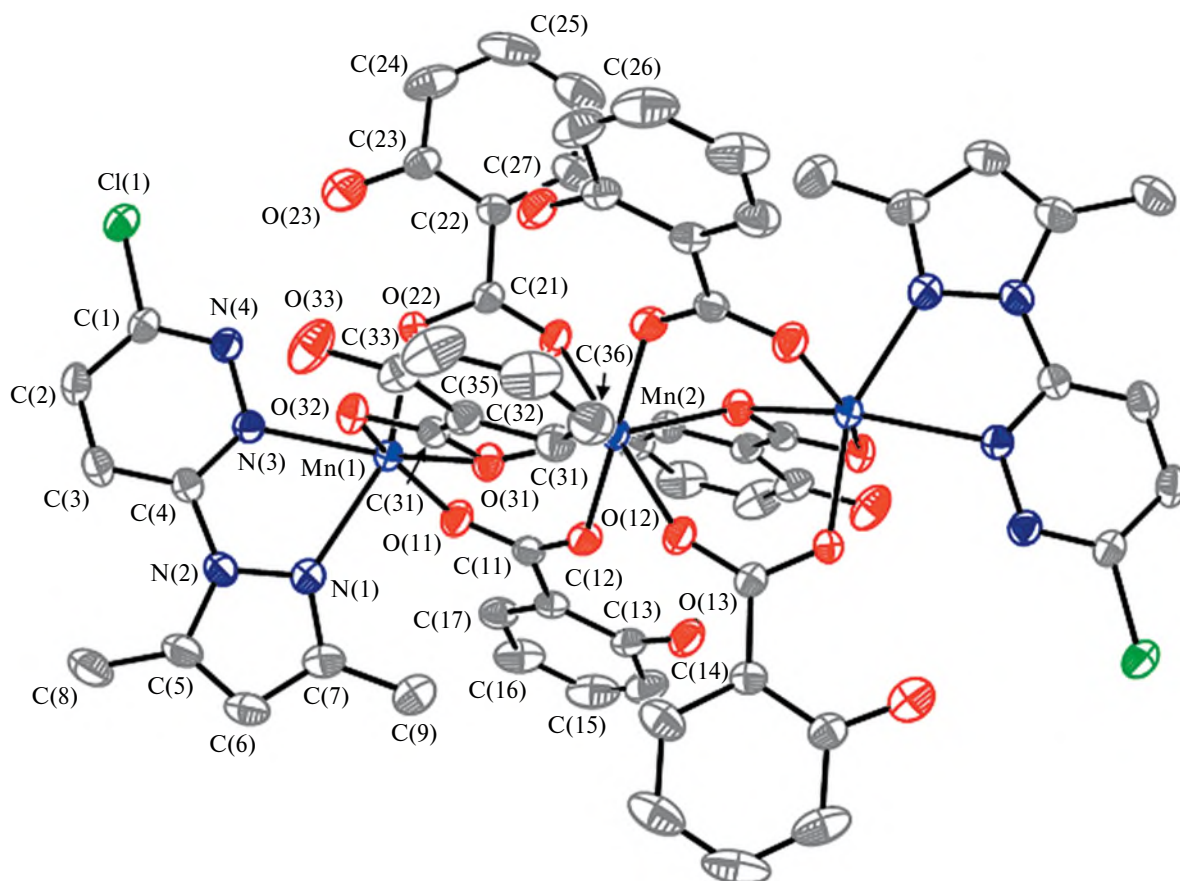


Рис. 4. Строение молекулы комплекса III с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний (50%) (атомы водорода на рисунке не показаны).

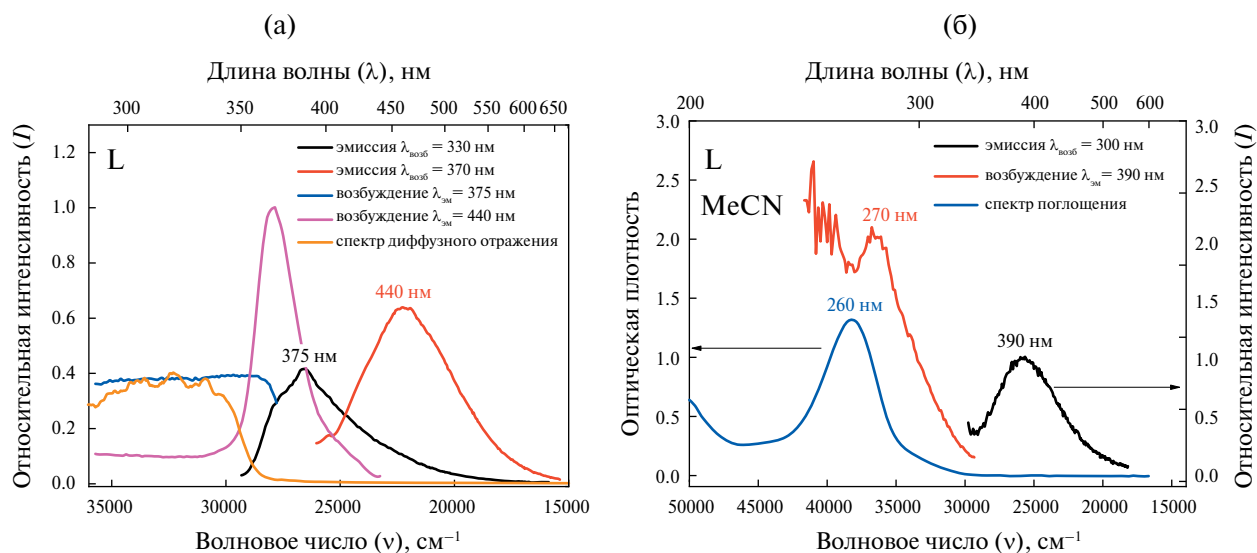


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции, возбуждения и поглощения соединения L в твердом состоянии (а) и в растворе CH_3CN (б).

375 нм (в твердом состоянии) обусловлена каналом релаксации $S_1 \rightarrow S_0$, а вторая полоса при 440 нм (в твердом состоянии) отвечает образованию эксиплексов по механизму: $2L + h\nu_1 \rightarrow (L)_2^* \rightarrow$

$\rightarrow 2L + h\nu_2$. Образование эксиплексов также косвенно подтверждается наличием π – π -стекинга между молекулами L в исследуемой твердой фазе (KUYZIO) с расстоянием 3.59 Å (рис. S8).

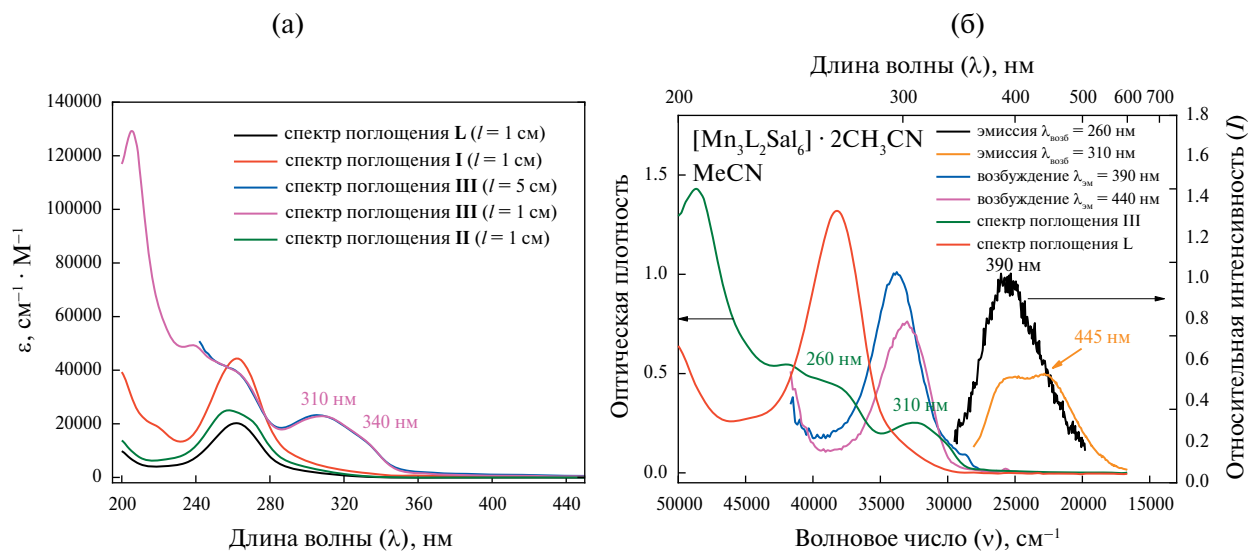


Рис. 6. Спектры поглощения комплексов (а), спектры фотолюминесценции и возбуждения комплекса III в растворе CH₃CN (б).

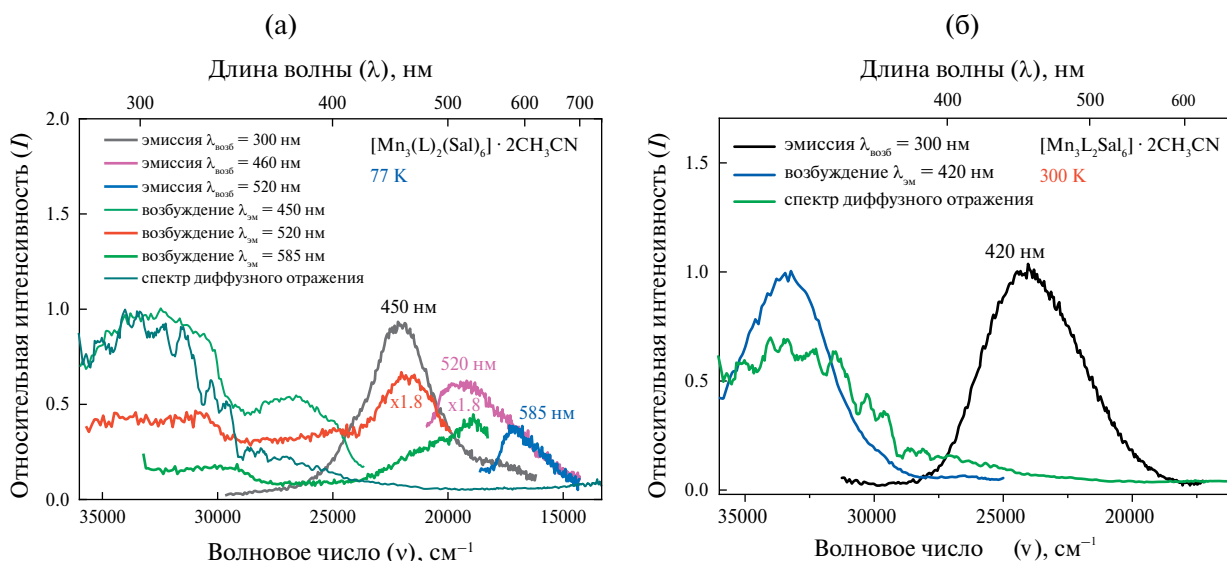


Рис. 7. Спектры фотолюминесценции, возбуждения и диффузного отражения комплекса III в твердом состоянии при 77 (а) и 300 К (б).

Комплексы I и II в твердом состоянии обладают слабой фотолюминесценцией в зеленой области как при комнатной температуре, так и при охлаждении ($\lambda_{\text{макс}} = 530\text{--}550$ нм, табл. 5). Для этих комплексов были получены спектры поглощения в ацетонитриле (рис. 6а). Спектры поглощения этих комплексов и свободного лиганда практически идентичны, следовательно, можно сделать вывод об их диссоциации в растворе. Этот вывод подтверждается и тем, что растворы комплексов I и II демонстрируют только полосу

эмиссии при 390 нм (рис. S17, S18), которая совпадает с эмиссией L в растворе.

Интересно, что в спектре поглощения комплекса III в ацетонитриле по сравнению со спектром L наблюдаются новые полосы при 310 и 340 нм (рис. 6а). При возбуждении в этой области ($\lambda_{\text{возб}} = 290$ нм) наблюдается двухполосная эмиссия с максимумами при 390 и 445 нм. Обнаружено, что соотношение этих полос меняется в зависимости от времени стояния раствора, например, если раствор стоял менее суток, то

Таблица 5. Фотофизические данные для соединения L и комплексов I–III в растворе и в твердом состоянии:
 $\lambda_{\text{макс}}$ – максимум эмиссии (нм), τ – время жизни

Соединение	В растворе (MeCN)				В твердом состоянии			
					77 К		300 К	
	Поглощение, $\lambda_{\text{макс}}$, нм	Возбуждение, $\lambda_{\text{макс}}$, нм	ФЛ, $\lambda_{\text{макс}}$, нм	τ	ФЛ, $\lambda_{\text{макс}}$, нм	τ	ФЛ, $\lambda_{\text{макс}}$, нм	τ
L	260	270	390	2.7 нс	–	–	375 440	6.0 нс ($\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм) 6.5 нс ($\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм)
I	260	260	390	–	~550	–	~530	–
II	258	290	390	–	–	–	~530	–
III	205, 238, 260, 310, 340	296, 303, 350, 390	390 445	4.4 нс	450, 520, 585	–	420	5.3 мкс (80%) 0.4 мкс (20%)

полоса при 445 нм заметно интенсивнее полосы при 390 нм, время жизни существенно не меняется (рис. S19) и является наносекундным (табл. 5), длительных времен жизни для этой сложной полосы не обнаружено. По-видимому, первая полоса обусловлена эмиссией свободного L в растворе, который образуется при частичной диссоциации молекулы $[\text{Mn}_3\text{L}_2\text{Sal}_6]$, а полоса при 445 нм – за счет внутрелигандных переходов, возмущенных координацией L к атому марганца.

Комплекс III обладает фотолюминесценцией в твердом состоянии при 77 К (рис. 7а), при возбуждении различными длинами волн фиксируются три полосы: при 450 ($\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм), 520 ($\lambda_{\text{возб}} = 460$ нм) и 585 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 520$ нм). Две последние полосы обусловлены переходами внутри иона Mn(II), так как в их спектрах возбуждения присутствуют линии марганца(II) при 460 и 530 нм (рис. 7а). При 300 К наблюдается только одна полоса фосфоресценции при 420 нм, другие полосы при этой температуре не наблюдаются (рис. 7б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе 3-хлоро-6-(3,5-диметил-1*H*-пирозол-1-ил)пиридазина (L) синтезированы мооядерные и трехъядерные комплексы марганца(II), в которых L выступает в качестве хелатного N,N-лиганда. Во всех полученных комплексах атомы марганца находятся в искаженно-октаэдрическом окружении, а молекула L координируется бидентатно-циклическим способом атомами N(1), N(3) пиразольного и пиридазинового

циклов. Обнаружено, что использование салицилата марганца(II) в качестве источника ионов Mn^{2+} приводит воспроизводимо к образованию трехъядерных фрагментов Mn_3O_{12} (атомы O принадлежат салицилат-ионам), устойчивых в ацетонитрильных растворах. Согласно результатам магнитных измерений, эффективный магнитный момент комплекса I хорошо согласуется с теоретическим значением, рассчитанным на изолированный ион Mn^{2+} , а эффективный магнитный момент комплекса III немного меньше теоретического, что объясняется наличием обменных взаимодействий в Mn_3O_{12} .

Исследование фотолюминесцентных свойств показало, что L обладает флуоресценцией в твердом состоянии с двумя полосами эмиссии. Первая полоса при 375 нм обусловлена каналом релаксации $S_1 \rightarrow S_0$ молекулы L, а вторая полоса при 440 нм – релаксацией эксиплекса (L_2)*. Комплексы I и II обладают слабой фотолюминесценцией в зеленой области в твердом состоянии при 300 К, а в растворе полностью диссоциируют. В спектре фотолюминесценции комплекса III при 77 К наблюдаются полосы при 450, 520 и 585 нм в зависимости от длины волны возбуждения. Первая полоса при 450 нм обусловлена, по-видимому, внутрелигандной эмиссией координированных молекул L, а две последние – переходами в ионе Mn^{2+} .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят И.В. Юшину за съемку спектров диффузного отражения, А.А. Шаповалову и А.И. Басова за съемку ИК-спектров, Лабораторию

микроанализа НИОХ СО РАН за СНН-анализ. Также авторы выражают благодарность О.А. Матвеевой за проведение рентгенофазового анализа и С.В. Ткачеву за данные ЯМР-спектроскопии. Авторы благодарны к.ф.-м.н. А.С. Сухих и Д.А. Улыбину за предоставление данных, полученных в рентгенодифракционном ЦКП ИНХ СО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700315-2).

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи: 10.31857/S0044457X25020109.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kumar K. // *React. Chem. Eng.* 2024. V. 9. № 3. P. 496.
<https://doi.org/10.1039/d3re00410d>
2. Бочкарев М.Н., Вутухновский А.Г., Каткова М.А. Органические светоизлучающие диоды (OLED). М., 2011. 359 с.
3. Mal'tsev E.I., Lypenko D.A., Dmitriev A.V. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2023. V. 49. P. S2.
<https://doi.org/10.1134/S107032842360078X>
4. Wang Z.B., Helander M.G., Qiu J. et al. // *Nat. Photonics.* 2011. V. 5. № 12. P. 753.
<https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.259>
5. Li X., Xie Y., Li Z. // *Chem. Asian. J.* 2021. V. 16. № 19. P. 2817.
<https://doi.org/10.1002/asia.202100784>
6. Yersin H. // *Triplet Emitters for OLED Applications. Mechanisms of Exciton Trapping and Control of Emission Properties*, in: *Top. Curr. Chem.*, 2004. P. 1–26.
<https://doi.org/10.1007/b96858>
7. Yersin H., Rausch A.F., Czerwieniec R. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2011. V. 255. № 21–22. P. 2622.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.01.042>
8. Zhang J., Ye H., Jin Y. et al. // *Top. Curr. Chem.* 2022. V. 380. № 1.
<https://doi.org/10.1007/s41061-021-00357-3>
9. Alsaeedi M.S. // *J. Saudi Chem. Soc.* 2022. V. 26. № 2. P. 101442.
<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2022.101442>
10. Li T.Y., Zheng S.J., Djurovich P.I. et al. // *Chem. Rev.* 2023. V. 124. № 7. P. 4332.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00761>
11. Holler M., Delavaux-Nicot B., Nierengarten J.F. // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. № 18. P. 4543.
<https://doi.org/10.1002/chem.201805671>
12. Yuan L., Zhang Y.P., Zheng Y.X. // *Sci. China. Chem.* 2024. V. 67. P. 1097.
<https://doi.org/10.1007/s11426-023-1910-1>
13. Patil V.V., Hong W.P., Lee J.Y. // *Adv. Energy Mater.* 2024.
<https://doi.org/10.1002/aenm.202400258>
14. Xiao Y., Wang H., Xie Z. et al. // *Chem. Sci.* 2022. V. 13. № 31. P. 8906.
<https://doi.org/10.1039/d2sc02201j>
15. Monkman A. // *Photophysics of Thermally Activated Delayed Fluorescence*, 2019, Chapter 12. P. 425.
<https://doi.org/10.1002/9783527691722.ch12>
16. Binnemans K. // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. № 9. P. 4283.
<https://doi.org/10.1021/cr8003983>
17. Bünzli J.C.G. // *Coord. Chem. Rev.* 2015. V. 293–294. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.013>
18. Hasegawa Y., Kitagawa Y., Nakanishi T. // *NPG Asia Mater.* 2018. V. 10. № 4. P. 52.
<https://doi.org/10.1038/s41427-018-0012-y>
19. Wang L., Zhao Z., Wei C. et al. // *Adv. Opt. Mater.* 2019. V. 7. № 11. P. 1801256.
<https://doi.org/10.1002/adom.201801256>
20. Nehra K., Dalal A., Hooda A. et al. // *J. Mol. Struct.* 2022. V. 1249. P. 131531.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131531>
21. Tao P., Liu S.J., Wong W.Y. // *Adv. Opt. Mater.* 2020. V. 8. № 20. P. 2000985.
<https://doi.org/10.1002/adom.202000985>
22. Qin Y., She P., Huang X. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 416. P. 213331.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213331>
23. Xu L.J., Sun C.Z., Xiao H. et al. // *Adv. Mater.* 2017. V. 29. № 10. P. 1605739.
<https://doi.org/10.1002/adma.201605739>
24. Wu Y., Zhang X., Zhang Y.Q. et al. // *Chem. Commun.* 2018. V. 54. № 99. P. 13961.
<https://doi.org/10.1039/c8cc08665f>
25. Wu Y., Zhang X., Xu L.J. et al. // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 15. P. 9175.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01205>
26. Artemev A.V., Davydova M.P., Berezin A.S. et al. // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. № 43. P. 16448.
<https://doi.org/10.1039/c9dt03283e>
27. Gong L.K., Hu Q.Q., Huang F.Q. et al. // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. № 51. P. 7303.
<https://doi.org/10.1039/c9cc03038g>
28. O'Toole N., Lecourt C., Suffren Y. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 2019. № 1. P. 73.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201801104>
29. She P., Ma Y., Qin Y. et al. // *Matter.* 2019. V. 1. № 6. P. 1644.
<https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.08.016>

30. Sun M.E., Li Y., Dong X.Y. et al. // Chem. Sci. 2019. V. 10. № 13. P. 3836.
<https://doi.org/10.1039/c8sc04711a>
31. Berezin A.S. // Dyes and Pigments. 2021. V. 196. P. 109782.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109782>
32. Berezin A.S. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 13. P. 687.
<https://doi.org/10.3390/ijms22136873>
33. Berezin A.S., Selivanov B., Danilenko A. et al. // Inorganics (Basel). 2022. V. 10. № 12. P. 245.
<https://doi.org/10.3390/inorganics10120245>
34. Zhou Z., Meng H., Li F. et al. // Inorg. Chem. 2023. V. 62. № 14. P. 5729.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c00273>
35. Nikolić K., Burić I., Aleksić A. // Czechoslovak J. Phys. 1984. V. 34. № 6. P. 589.
<https://doi.org/10.1007/BF01595715>
36. Hardy G.E., Zink J.I. // Inorg. Chem. 1976. V. 15. № 12. P. 3061.
<https://doi.org/10.1021/ic50166a026>
37. Morad V., Cherniukh I., Pöttschacher L. et al. // Chem. Mater. 2019. V. 31. № 24. P. 10161.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03782>
38. She P., Zheng Z., Qin Y. et al. // Adv. Opt. Mater. 2024. V. 12. № 10. P. 2302132.
<https://doi.org/10.1002/adom.202302132>
39. Lu J., Gao J., Wang S. et al. // Nano Lett. 2023. V. 23. № 10. P. 4351.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.3c00503>
40. Golovnev N.N., Gerasimova M.A., Ostapenko I.A. et al. // J. Mol. Struct. 2023. V. 1277.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134851>
41. Gao C., Zhang X., Liang W. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2023. V. 155. P. 111031.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111031>
42. Enikeeva K.R., Shamsieva A.V., Kasimov A.I. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2023. V. 558. P. 121741.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121741>
43. Davydova M.P., Meng L., Rakhmanova M.I. et al. // Adv. Mater. 2023. V. 35. № 35. P. 2303611.
<https://doi.org/10.1002/adma.202303611>
44. Zhang Z.C., Zhang T., Su C.Y. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 34. P. 13322.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01182>
45. Nikolić K., Lignou F., de la Garanderie H.P. // J. Lumin. 1973. V. 8. № 2. P. 137.
[https://doi.org/10.1016/0022-2313\(73\)90100-2](https://doi.org/10.1016/0022-2313(73)90100-2)
46. Vijaya G.S., Atanu J., Cho S.C. et al. // Chem. Eng. J. 2023. V. 474. P. 145936.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145936>
47. Chandra B.P., Khokhar M.S.K., Gupta R.S. et al. // Pramana. 1987. V. 29. № 4. P. 399.
<https://doi.org/10.1007/BF02845778>
48. Zhang Y.Z., Sun D.S., Chen X.G. et al. // Chem. Asian. J. 2019. V. 14. № 21. P. 3863.
<https://doi.org/10.1002/asia.201901150>
49. Jana A., Sree V.G., Ba Q. et al. // J. Mater. Chem. C. Mater. 2021. V. 9. № 34. P. 11314.
<https://doi.org/10.1039/d1tc02550c>
50. Jana A., Myung C.W., Sree V.G. et al. // Mater. Chem. Front. 2022. V. 6. № 20. P. 3102.
<https://doi.org/10.1039/d2qm00447j>
51. Qin Y., Tao P., Gao L. et al. // Adv. Opt. Mater. 2019. V. 7. № 2. P. 1801160.
<https://doi.org/10.1002/adom.201801160>
52. Suffren Y., O'Toole N., Hauser A. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 17. P. 7991.
<https://doi.org/10.1039/c5dt00827a>
53. Berezin A.S., Samsonenko D.G., Brel V.K. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 21. P. 7306.
<https://doi.org/10.1039/c8dt01041b>
54. Vinogradova K.A., Shekhovtsov N.A., Berezin A.S. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2019. V. 100. P. 11.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.12.002>
55. Bose D., Mostafa G., Fun H.K. et al. // Polyhedron. 2005. V. 24. № 6. P. 747.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.01.021>
56. Yang L., Yu W., Zhang T.L. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2007. V. 633. № 11–12. P. 2046.
<https://doi.org/10.1002/zaac.200700292>
57. Roy A.S., Biswas M.K., Weyhermüller T. et al. // Dalton Trans. 2011. V. 40. № 1. P. 146.
<https://doi.org/10.1039/C0DT00883D>
58. Yang Y.-Q., Zhang M.-B., Chen M.-S. et al. // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 2012. V. 67. № 3. P. 209.
<https://doi.org/10.1515/znbs-2012-0305>
59. Bera M., Jana S.K., Rana A. et al. // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2013. V. 23. № 3. P. 736.
<https://doi.org/10.1007/s10904-013-9840-y>
60. Chen J.X., Yang Z., Zhao S. et al. // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 2013. V. 43. № 7. P. 897.
<https://doi.org/10.1080/15533174.2012.750672>
61. Zou J.H., Tian H., Wang Z. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2014. V. 640. № 12–13. P. 2566.
<https://doi.org/10.1002/zaac.201400252>
62. Hazari D., Jana S.K., Puschmann H. et al. // Transition Met. Chem. 2015. V. 40. № 6. P. 595.
<https://doi.org/10.1007/s11243-015-9952-z>
63. Liu D. // J. Coord. Chem. 2015. V. 68. № 10. P. 1655.
<https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1021344>
64. Li X.Y., Zhang P., Tian H. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2015. V. 641. № 11. P. 1948.
<https://doi.org/10.1002/zaac.201500134>
65. Manna S.C., Mistri S., Jana A.D. // CrystEngComm. 2012. V. 14. № 21. P. 7415.
<https://doi.org/10.1039/c2ce25916h>

66. Vinogradova K.A., Berezin A.S., Taigina M.D. *et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2024. V. 569. P. 122137. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2024.122137>
67. Adamski A., Wałęsa-Chorab M., Kubicki M. *et al.* // Polyhedron. 2014. V. 81. P. 188. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.05.081>
68. Suckert S., Terraschke H., Reinsch H. *et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 461. P. 290. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.03.002>
69. Berezin A.S., Vinogradova K.A., Nadolinny V.A. *et al.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 5. P. 1657. <https://doi.org/10.1039/c7dt04535b>
70. Achelle S., Hodée M., Massue J. *et al.* // Dyes and Pigments. 2022. V. 200. P. 110157. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110157>
71. Berezin A.S., Vinogradova K.A., Nadolinny V.A. *et al.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 5. P. 1657. <https://doi.org/10.1039/C7DT04535B>
72. Blake A.J., Hibbs D.E., Hubberstey P. *et al.* // Polyhedron. 1998. V. 17. № 20. P. 3583. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(98\)00153-3](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(98)00153-3)
73. Blake A.J., Hubberstey P., Li W.-S. *et al.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998. № 4. P. 647. <https://doi.org/10.1039/a706105f>
74. Li X.R., Zhang Z.H., Liu X.F. *et al.* // J. Chem. Crystallogr. 2008. V. 38. № 10. P. 781. <https://doi.org/10.1007/s10870-008-9390-2>
75. An C.X., Li X.R., Zhang Z.H. // Transition Met. Chem. 2009. V. 34. № 3. P. 255. <https://doi.org/10.1007/s11243-009-9187-y>
76. Gupta G., Prasad K.T., Das B. *et al.* // J. Organomet. Chem. 2009. V. 694. № 16. P. 2618. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2009.03.043>
77. Gupta G., Prasad K.T., Anna V.R. *et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2010. V. 363. № 10. P. 2287. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2010.03.052>
78. Ather A.Q., Tahir M.N., Khan M.A. *et al.* // Acta. Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online. 2010. V. E66. № 10. P. o2493. <https://doi.org/10.1107/S1600536810034756>
79. Dai F.-R., Ye H.-Y., Li B. *et al.* // Dalton Trans. 2009. № 40. P. 8696. <https://doi.org/10.1039/b908798b>
80. Guetzoyan L., Ingham R.J., Nikbin N. *et al.* // Med. Chem. Commun. 2014. V. 5. № 4. P. 540. <https://doi.org/10.1039/C4MD00007B>
81. Süküroğlu M., Ergün B.Ç., Ünlü S. *et al.* // Arch. Pharm. Res. 2005. V. 28. № 5. P. 509. <https://doi.org/10.1007/BF02977751>
82. Rissanen K., Valkonen J., Kokkonen P. *et al.* // Acta. Chem. Scand. 1987. V. 41a. P. 299. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.41a-0299>
83. Devereux M., McCann M., Casey M.T. *et al.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1995. V. 77. № 5. P. 771. <https://doi.org/10.1039/DT9950000771>
84. Bruker Apex3 software suite: Apex3, SADABS-2016/2 and SAINT, version 2018.7-2; Bruker AXS Inc.: Madison, WI. 2017.
85. Bruker AXS Inc., APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions. 2004.
86. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., A. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
87. Costa P.J. // Phys. Sci. Rev. 2017. V. 2. № 11. P. 20170136. <https://doi.org/10.1515/psr-2017-0136>
88. Cavallo G., Metrangolo P., Milani R. *et al.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 4. P. 2478. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00484>
89. Kessissoglou D.P., Kirk M.L., Lah M.S. *et al.* // Inorg. Chem. 1992. V. 31. № 26. P. 5424. <https://doi.org/10.1021/ic00052a018>
90. Zhao P.-Z., Yan F.-M., Wang J.-G. // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online. 2009. V. 65. № 2. P. M194. <https://doi.org/10.1107/S1600536809000981>
91. Xiang D.F., Duan C.Y., Tan X.S. *et al.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998. № 7. P. 1201. <https://doi.org/10.1039/a707433f>
92. Tan X.S., Tang W.X., Chen J. *et al.* // Polyhedron. 1996. V. 15. № 12. P. 2087. [https://doi.org/10.1016/0277-5387\(95\)00440-8](https://doi.org/10.1016/0277-5387(95)00440-8)
93. Tan X.S., Sun J., Hu C.H. *et al.* // Inorg. Chim. Acta. 1997. V. 257. № 2. P. 203. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(96\)05476-X](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(96)05476-X)
94. Lutter J.C., Boron T.T., Chadwick K.E. *et al.* // Polyhedron. 2021. V. 202. P. 115190. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115190>
95. Wang G.-F., Sun S.-W., Bao W.-J. // Crystallogr. Rep. 2021. V. 66. № 7. P. 1247. <https://doi.org/10.1134/S1063774521070191>
96. Seth P., Figuerola A., Jover J. *et al.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 17. P. 9296. <https://doi.org/10.1021/ic501425x>
97. Gupta M.P., Ashok J. // Curr. Sci. 1978. V. 47. № 15. P. 534.
98. Chu H.A., Sackett H., Babcock G.T. // Biochemistry. 2000. V. 39. № 47. P. 14371. <https://doi.org/10.1021/bi001751g>
99. Kishore K., Nagarajan R. // Fire. Saf. J. 1989. V. 15. № 5. P. 391. [https://doi.org/10.1016/0379-7112\(89\)90028-3](https://doi.org/10.1016/0379-7112(89)90028-3)
100. Alambar E.S., Carlisle J.A., Carlisle G.O. // Inorg. Chim. Acta. 1983. V. 78. P. L65. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)86479-8](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)86479-8)

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PHOTOLUMINESCENT PROPERTIES OF COMPLEXES MANGANESE(II) BASED ON 3-CHLORO-6-(3,5-DIMETHYL-1H-PYRAZOL-1-YL)PYRIDAZINE

M. D. Nafikov^{a, b}, M. I. Rakhmanova^b, N. V. Pervukhina^b, D. Yu. Naumov^b,
M. M. Syrokvashin^b, K. A. Vinogradova^{b, *}

^aNovosibirsk State University (National Research University), Novosibirsk, 630090 Russia

^bNikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: klossarin@mail.ru

Manganese(II) complexes based on 3-chloro-6-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)pyridazine (L) with different anions (bromide, perchlorate and salicylate) have been synthesized and structurally characterized. Complex compounds [MnL₂Br₂] (**I**), [MnL₂(H₂O)₂](ClO₄)₂ (**II**) and [Mn₃L₂(Sal)₆] · 2CH₃CN (**III**) have been obtained by a reaction of appropriate manganese(II) salts and L in organic media at a molar ratio of 1 : 1. According to the single-crystal X-ray diffraction analysis, complexes **I** and **II** have mononuclear molecular structure and ionic structure, respectively, and complex **III** has a trinuclear molecular structure. The Mn centers in these solids exhibit a distorted octahedral coordination geometry, the coordination polyhedron in **I** is MnN₄Br₂, in **II** is MnN₄O₂, in **III** is Mn(1)N₂O₄ or Mn(2)O₆. For the complexes **I–III** the photoluminescent (PL) properties have been studied in the solid state and in solution. The absorption spectrum of **III** in compared to the spectrum of L shows new bands at 310 and 340 nm; upon excitation in this region a dual-band emission with maxima at 390 and 445 nm with nanosecond lifetimes is observed. Solid complex **III** shows weak phosphorescence ($\lambda_{\text{max}} = 420$ nm). Upon cooling at 77 K, in the PL spectrum of **III** two additional bands (520 and 585 nm) appear, while in the excitation spectrum bands at 460 and 520 nm appear. Probably, this emission occurs due to transitions in the Mn²⁺ ion. The effective magnetic moments of **I–III** have been measured at room temperature. For complex **I** the value is 5.82 B.M., which is typical of high-spin *d*⁵ configuration, where the predicted spin only value is 5.90 B.M. For complex **III** it is 5.70 B.M., which seems to be due to magnetic exchange interactions in the Mn₃O₁₂N₄ cluster.

Keywords: manganese(II) coordination compounds, synthesis, pyridazine, crystal structure, fluorescence, phosphorescence