

SUPPLEMENTARY MATERIALS – ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Синтез, строение и фотолюминесцентные свойства комплексов марганца(II) с 3-хлоро-6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)пиридазином

Synthesis, structure and photoluminescent properties of manganese(II) complexes based on 3-chloro-6-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)pyridazine

**©2024. г. М. Д. Нафиков^{a,b}, М. И. Рахманова^b, Н. В. Первухина^b,
Д. Ю. Наумов^b, М. М. Сыроквашин^b, К. А. Виноградова^{b*}**

^a Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090,
Россия

^b Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, просп. ак.
Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия

*e-mail: kiossarin@mail.ru

ОГЛАВЛЕНИЕ

Рис. S1. Синтез соединения **L**.

Таблица S1. Элементный анализ соединения **L**.

Рис. S2. ИК спектры 3,6-дихлоропиридазина, 3-хлор-6-гидразинилпиридазин гидрата и соединения **L** в области 4000-400 см⁻¹.

Таблица S2. ИК спектры 3,6-дихлоропиридазина, 3-хлор-6-гидразинилпиридазин гидрата и соединения **L** в области 4000-400 см⁻¹.

Рис. S3. Атомы водорода в 3-хлор-6-гидразинилпиридазин гидрате.

Рис S4. Атомы водорода в соединении **L**.

Рис. S5. Строение молекулы соединения **L** с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний (50%).

Рис. S6. Дифрактограммы соединения **L**, полученные из данных рентгенофазового анализа при 295 К (синяя и розовая линии) и из данных монокристалльного рентгеноструктурного анализа при 150 К (красная и черная линии).

Рис. S7. Проекция структуры **L** на плоскость *bc*.

Рис. S8. Фрагменты структур двух полиморфных модификаций: (*a*,**L**) и (*b*, KUYZIO).

Рис. S9. Проекция структуры **I** на плоскость *ab*.

Рис. S10. Дифрактограммы комплекса **I**, полученные из данных рентгенофазового анализа при 295 К (чёрная и зеленая линии) и из данных монокристалльного рентгеноструктурного анализа при 150 К (красная линия).

Рис. S11. ИК спектры комплексов **I-III** и соединения **L** в области 4000-400 см⁻¹.

Рис. S12. ИК спектры комплексов **I-III** и соединения **L** в области 600-100 см⁻¹.

Рис. S13. Дифрактограммы комплекса **II**, полученные из данных рентгенофазового анализа при 295 К (чёрная и зеленая линии) и из данных монокристалльного рентгеноструктурного анализа при 150 К (красная линия).

Рис. S14. Дифрактограммы **[Mn₂Sal₄(H₂O)₄]**, полученные из данных рентгенофазового анализа при 295 К (чёрная линия) и из данных монокристалльного рентгеноструктурного анализа при 150 К (красная линия).

Рис. S15. Дифрактограммы комплекса **III**, полученные из данных рентгенофазового анализа при 295 К (чёрная, зеленая и фиолетовая линии) и из данных монокристалльного рентгеноструктурного анализа при 150 К (красная линия).

Рис. S16. Проекция структуры **III** на плоскость *bc*.

Таблица S3. Избранные длины связей (Å) и углы (°) для соединений **L**, **I**, **II** и **III**.

Таблица S4. Короткие контакты (Å) в кристаллической структуре **L**, **I**, **III** и **[Mn₂Sal₄(H₂O)₄]**.

Рис. S17. Спектры фотолюминесценции, возбуждения и поглощения комплекса **I** в растворе CH₃CN

Рис. S18. Спектры фотолюминесценции, возбуждения и поглощения комплекса **II** в растворе CH₃CN

Рис. S19. Спектры фотолюминесценции и возбуждения комплекса **III** в растворе CH₃CN, записанные менее чем через сутки после приготовления этого раствора

TABLE OF CONTENTS

Fig. S1. Synthesis of compound L.

Table S1. Elemental analysis of compound L.

Fig. S2. IR spectra of 3,6-dichloropyridazine, 3-chloro-6-hydrazinylpyridazine hydrate and compound L in the region 4000-400 cm⁻¹.

Table S2. IR spectra of 3,6-dichloropyridazine, 3-chloro-6-hydrazinylpyridazine hydrate and compound L in the region 4000-400 cm⁻¹.

Fig. S3. Hydrogen atoms in 3-chloro-6-hydrazinylpyridazine hydrate.

Fig. S4. Hydrogen atoms in compound L.

Fig. S5. The molecular structure of L showing the atom-labeling scheme and 50 % thermal ellipsoids.

Fig. S6. The experimental X-ray powder diffraction pattern of compound L at 295 K (blue and pink lines) and the calculated diffraction pattern at 150 K (red and black lines).

Fig. S7. Projection of the structure of L onto the plane bc.

Fig. S8. Fragments of the structures of two polymorphic modifications: (a, L) and (b, KUYZIO).

Fig. S9. Projection of structure I onto the ab plane.

Fig. S10. The experimental X-ray powder diffraction pattern of I at 295 K (black and green lines) and the calculated diffraction pattern at 150 K (red line).

Fig. S11. IR spectra of the complexes I-III и compound L in the region 4000-400 cm⁻¹.

Fig. S12. IR spectra of the complexes I-III и compound L in the region 600-100 cm⁻¹.

Fig. S13. The experimental X-ray powder diffraction pattern of II at 295 K (black and green lines) and the calculated diffraction pattern at 150 K (red line).

Fig. S14. The experimental X-ray powder diffraction pattern of [Mn₂Sal₄(H₂O)₄] at 295 K (black line) and the calculated diffraction pattern at 150 K (red line).

Fig. S15. The experimental X-ray powder diffraction pattern of II at 295 K (black, green and purple lines) and the calculated diffraction pattern at 150 K (red line).

Fig. S16. Projection of the III structure onto the bc plane.

Table S3. Selected bond lengths (Å) and angles (°) for the compounds L, I, II and III.

Table S4. Short contacts (Å) in the crystal structures of L, I, II, III and [Mn₂Sal₄(H₂O)₄].

Fig. S17. Photoluminescence, excitation and absorption spectra of complex I in CH₃CN solution

Fig. S18. Photoluminescence, excitation and absorption spectra of complex II in CH₃CN solution

Fig. S19. Photoluminescence and excitation spectra of complex III in CH₃CN solution, the solution is stored less than 24 h after the preparation of this solution

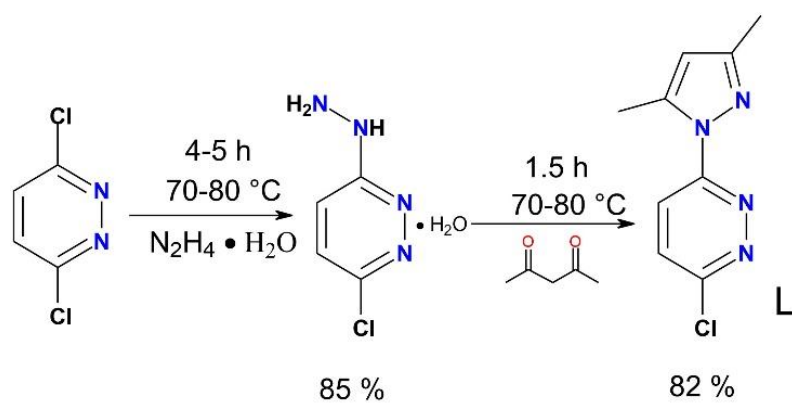


Рис. S1. Синтез соединения L.

Fig. S1. Synthesis of compound L.

Таблица S1. Элементный анализ соединения L.

Table S1. Elemental analysis of compound L.

Найдено, %: C 52.0; H 4.6; N 26.4.

Для C₉H₉N₄Cl

вычислено, %: C 51.8; H 4.4; N 26.9.

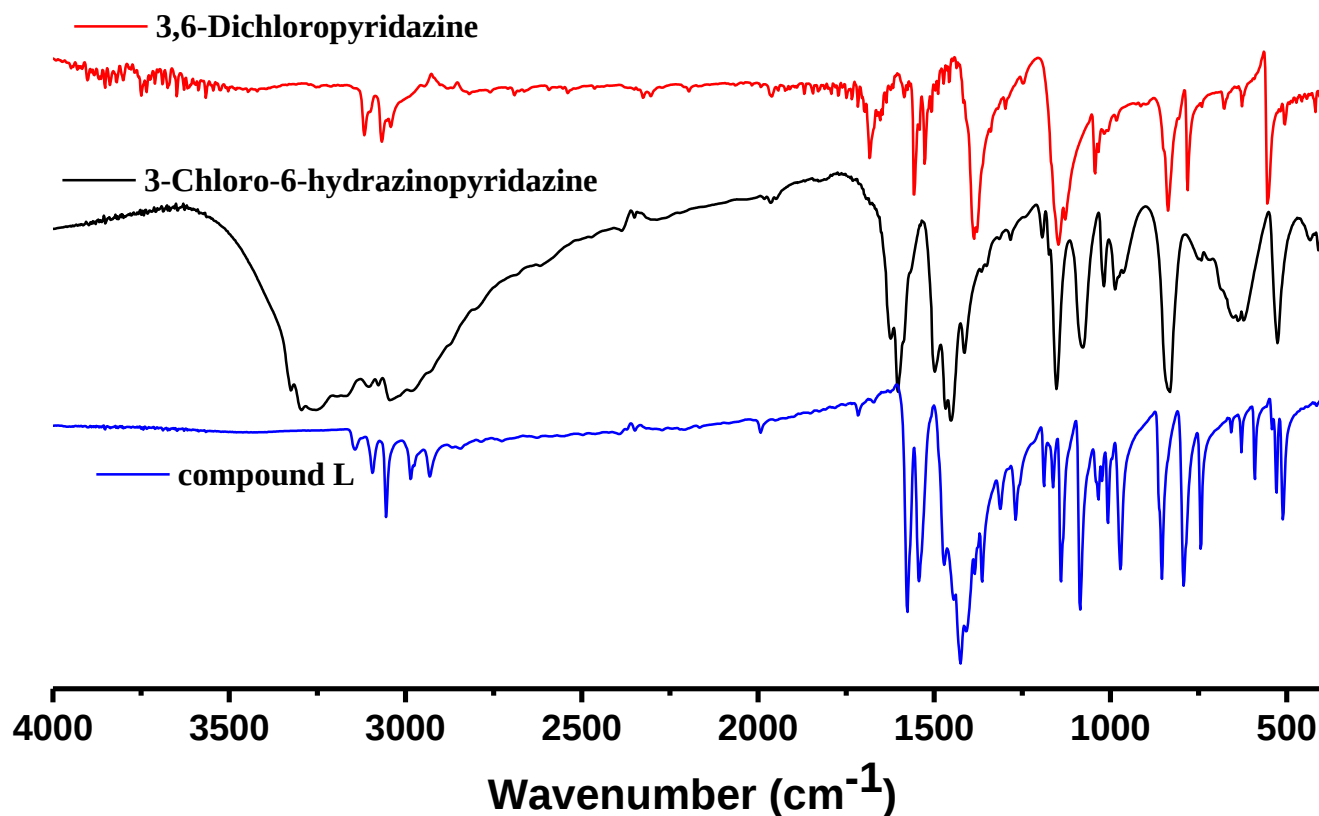


Рис. S2. ИК спектры 3,6-дихлоропиридазина, 3-хлор-6-гидразинилпиридазин гидрата и соединения L в области 4000-400 cm^{-1} .

Fig. S2. IR spectra of 3,6-dichloropyridazine, 3-chloro-6-hydrazinylpyridazine hydrate and compound L in the region 4000-400 cm^{-1} .

Таблица S2. Основные колебательные частоты в ИК спектрах 3,6-дихлоропиридазина, 3-хлор-6-гидразинилпиридазин гидрата и соединения L в области 4000-400 cm^{-1} .

Table S2. Main vibrational frequencies (cm^{-1}) in IR spectra of 3,6-dichloropyridazine, 3-chloro-6-hydrazinylpyridazine hydrate and compound L in the region 4000-400 cm^{-1} .

	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{ароматических колец})$	Плоскостные $\delta(\text{C-H})$	Внеплоскостные $\delta(\text{C-H})$
L	-	3091, 3052	2983, 2931	1574, 1538, 1425	1188, 1162, 1140, 1086, 1033, 1024, 1006	970, 853, 792, 743
3-хлор-6-гидразинилпиридазин гидрат	3250	3076, 3045	-	1499, 1467, 1451	1193, 1174, 1153, 1072, 1017	985, 831
3,6-дихлоропиридазина	-	3067, 3041	-	1585, 1576, 1568, 1557, 1541, 1527, 1507, 1497, 1488, 1473, 1464, 1457, 1448, 1436	1147, 1127, 1044, 1033	834, 780

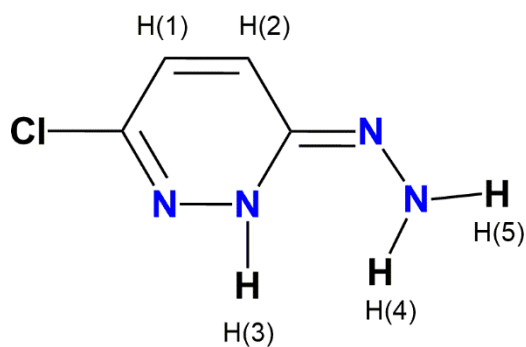


Рис. S3. Атомы водорода в 3-хлор-6-гидразинилпиридазин гидрате.

Fig. S3. Hydrogen atoms in 3-chloro-6-hydrazinylpyridazine hydrate.

3-хлор-6-гидразинилпиридазин гидрат ЯМР ^1H (500 МГц, $\text{DMSO-}d_6$) δ , м.д., J , Гц: 4.36 (2H, с, NH_2), 7.09 (1H, д, $J = 10$ Гц, H(1)), 7.42 (1H, д, $J = 10$ Гц, H(2)), 8.21 (1H, с, H(3)).

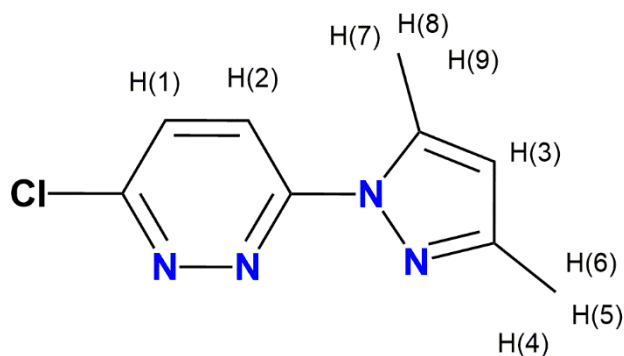


Рис S4. Атомы водорода в соединении L.

Fig. S4. Hydrogen atoms in compound L.

3-хлор-6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)пиридазин ЯМР ^1H (500 МГц, $\text{DMSO-}d_6$) δ , м.д., J , Гц: 2.31 (3H, с, H(7-9)), 2.76 (3H, с, H(4-6)), 7.58 (1H, д, $J = 10$ Гц, H(1)), 8.18 (1H, д, $J = 10$ Гц, H(2)).

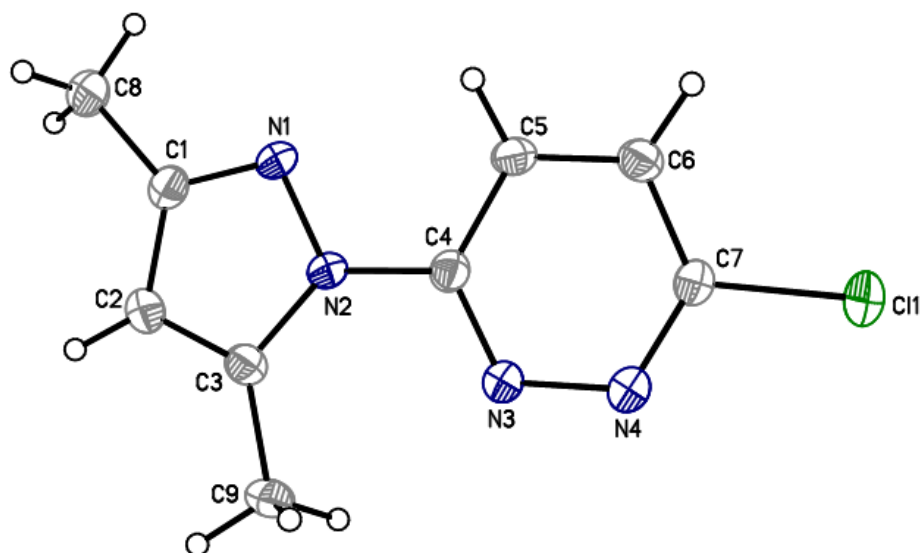


Рис. S5. Строение молекулы соединения L с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний (50%).

Fig. S5. The molecular structure of L showing the atom-labeling scheme and 50 % thermal ellipsoids.

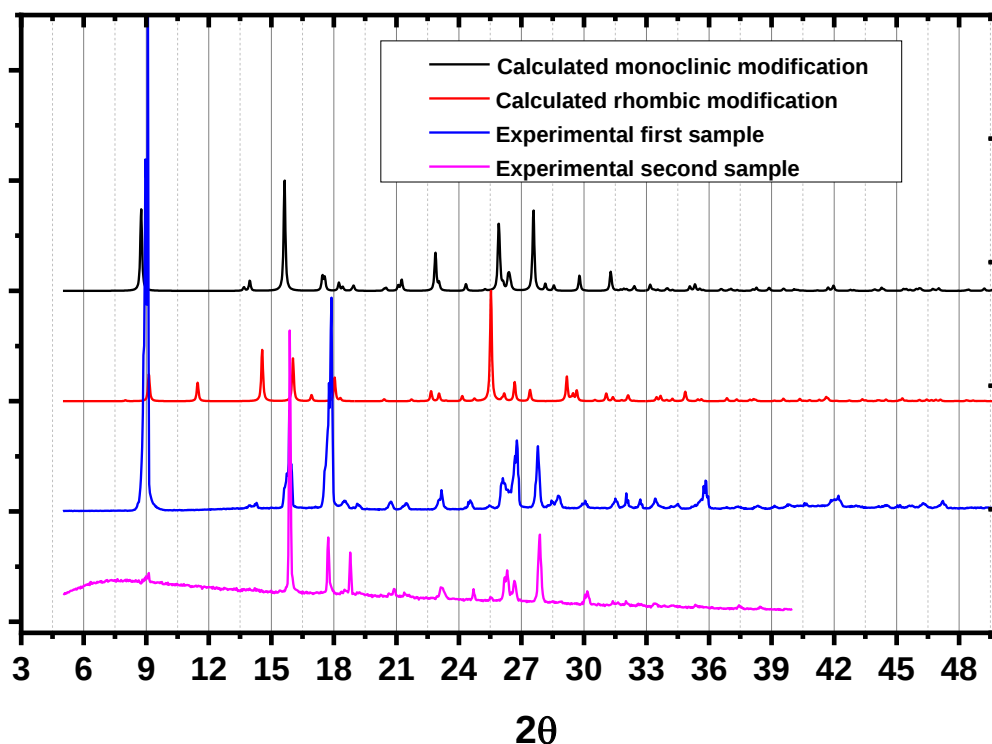


Рис. S6. Дифрактограммы соединения L, полученные из данных рентгенофазового анализа при 295 K (синяя и розовая линии) и из данных монокристалльного рентгеноструктурного анализа при 150 K (красная и черная линии).

Fig. S6. The experimental X-ray powder diffraction patterns of compound L at 295 K (blue and pink lines) and the calculated diffraction patterns at 150 K (red and black lines).

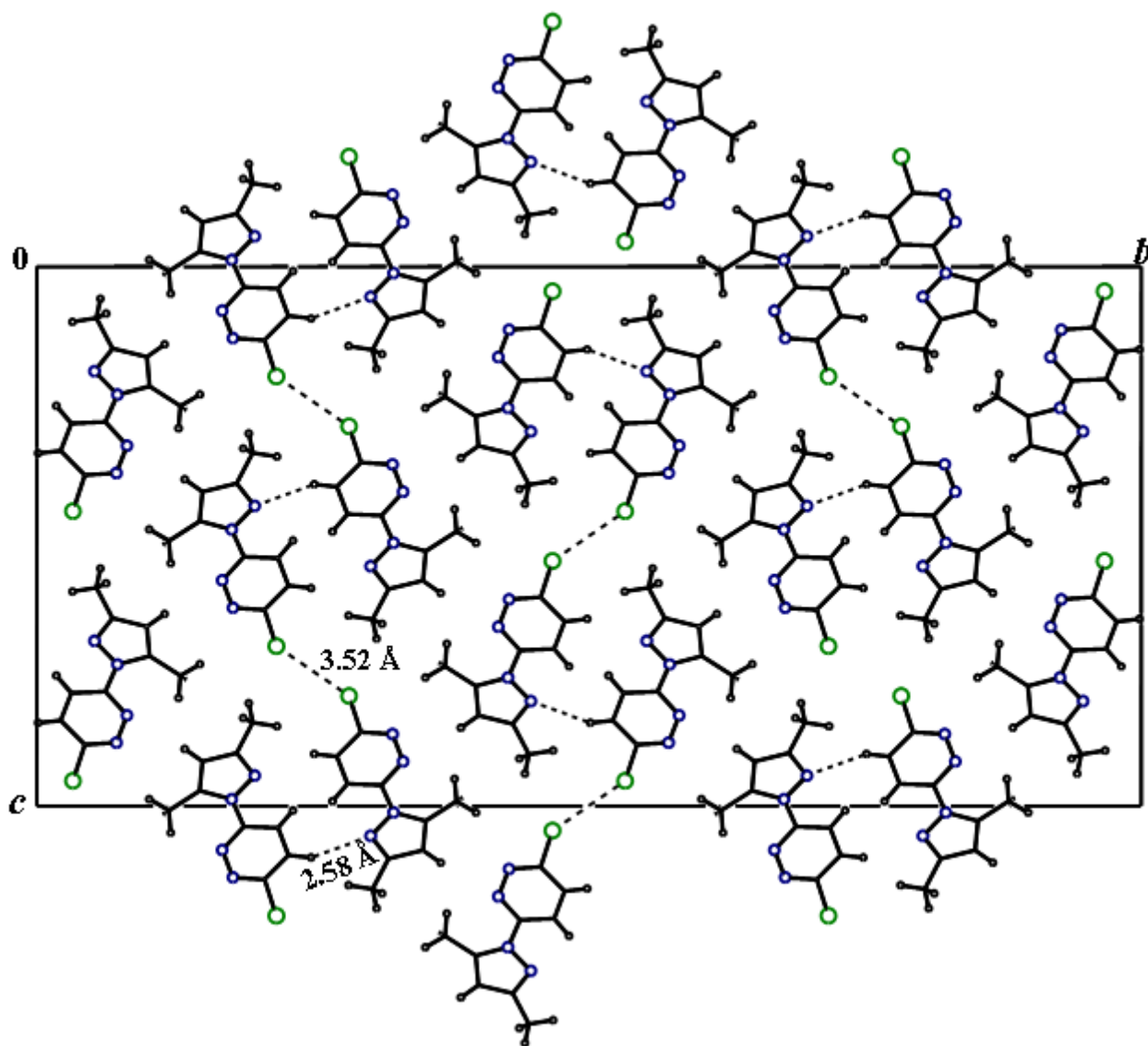


Рис. S7. Проекция структуры **L** на плоскость bc .

Fig. S7. Projection of the structure of **L** onto the plane bc .

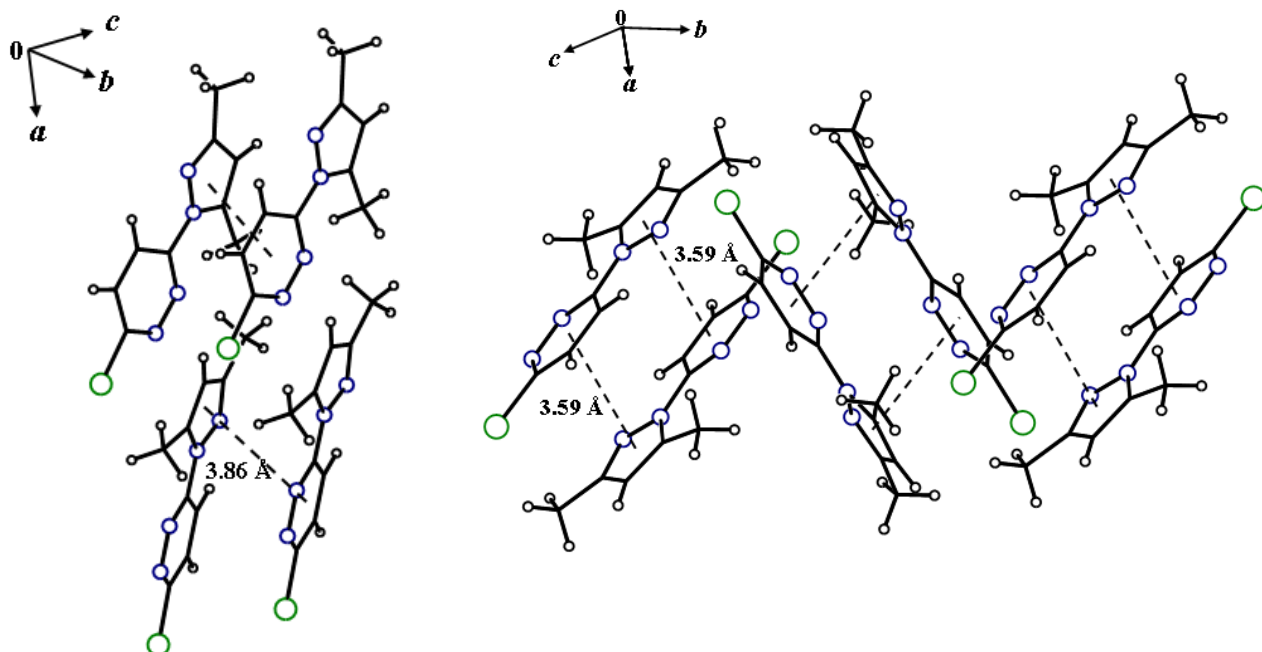


Рис. S8. π - π -стекинг в кристаллических упаковках полиморфных модификаций 3-хлор-6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)пиридазина: (а, L) и (б, KUYZIO).

Fig. S8. π - π -stacking in crystal packing of polymorphic modifications of 3-chloro-6-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)pyridazine: (a, L) and (b, KUYZIO).

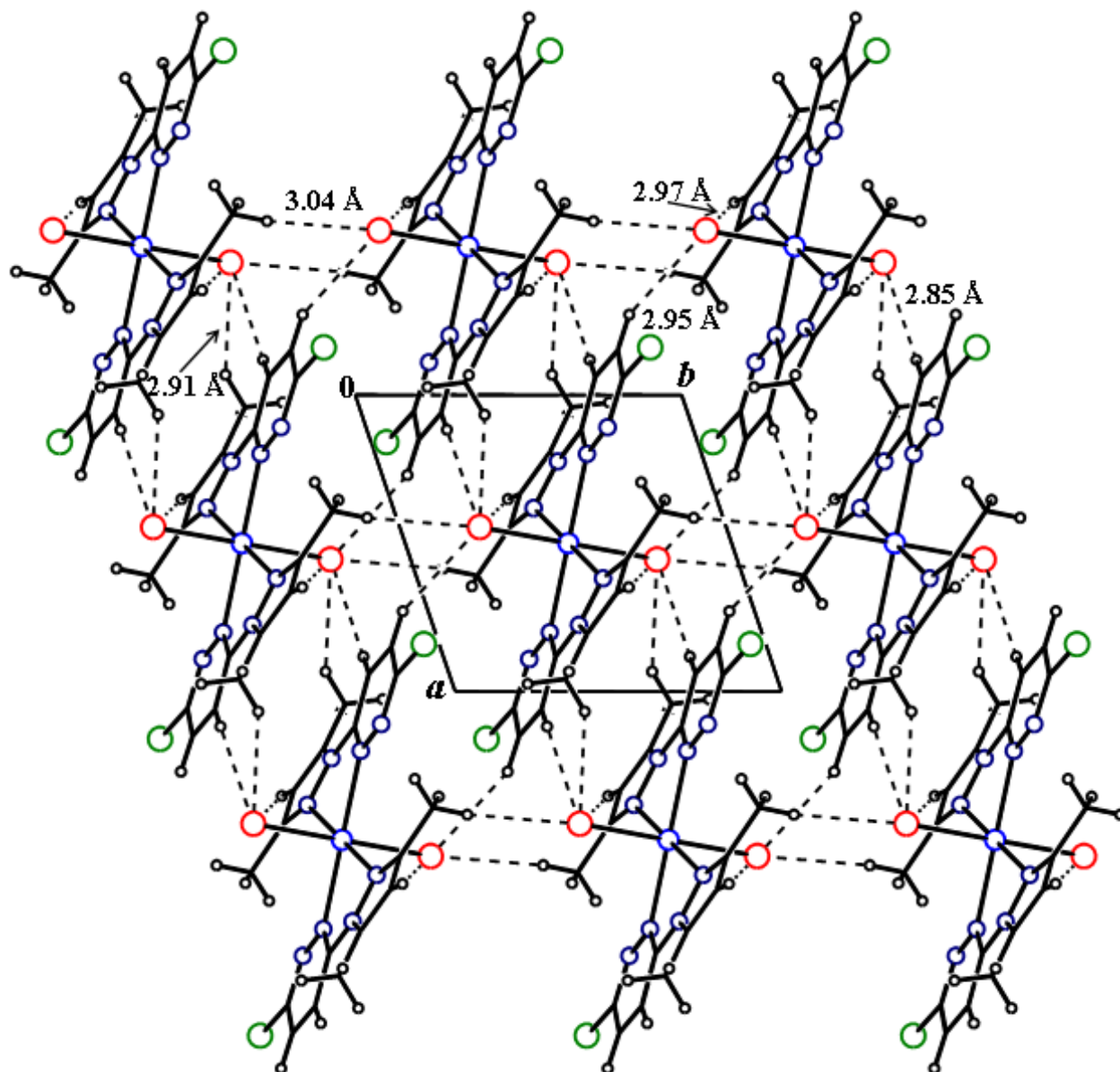


Рис. S9. Проекция структуры **I** на плоскость ab .

Fig. S9. Projection of structure **I** onto the ab plane.

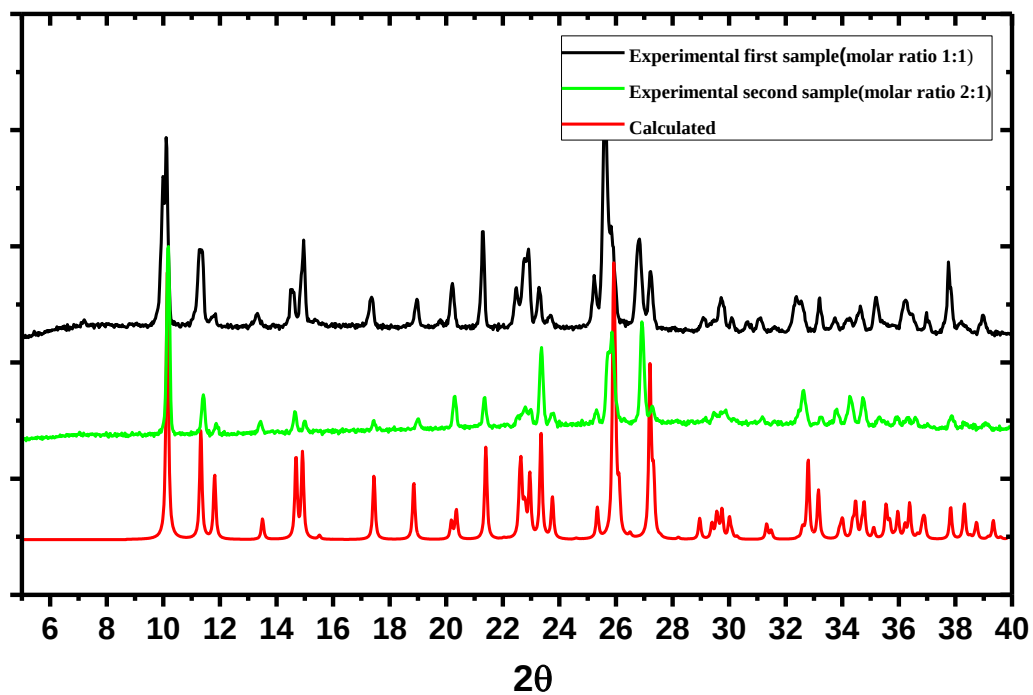


Рис. S10. Дифрактограммы комплекса **I**, полученные из данных рентгенофазового анализа при 295 К (чёрная и зеленая линии) и из данных монокристалльного рентгеноструктурного анализа при 150 К (красная линия).

Fig. S10. The experimental X-ray powder diffraction pattern of **I** at 295 K (black and green lines) and the calculated diffraction pattern at 150 K (red line).

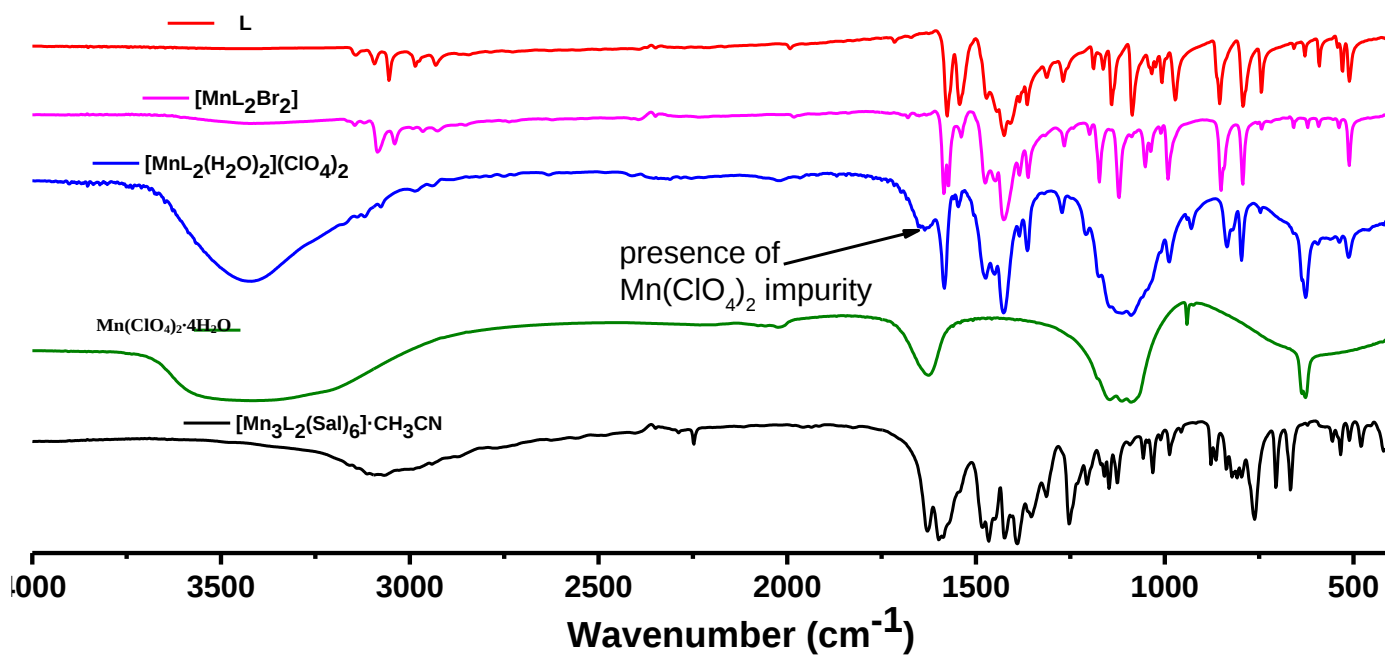


Рис. S11. ИК спектры комплексов **I-III** и соединения **L** в области 4000-400 cm^{-1} .
 Fig. S11. IR spectra of the complexes **I-III** и compound **L** in the region 4000-400 cm^{-1} .

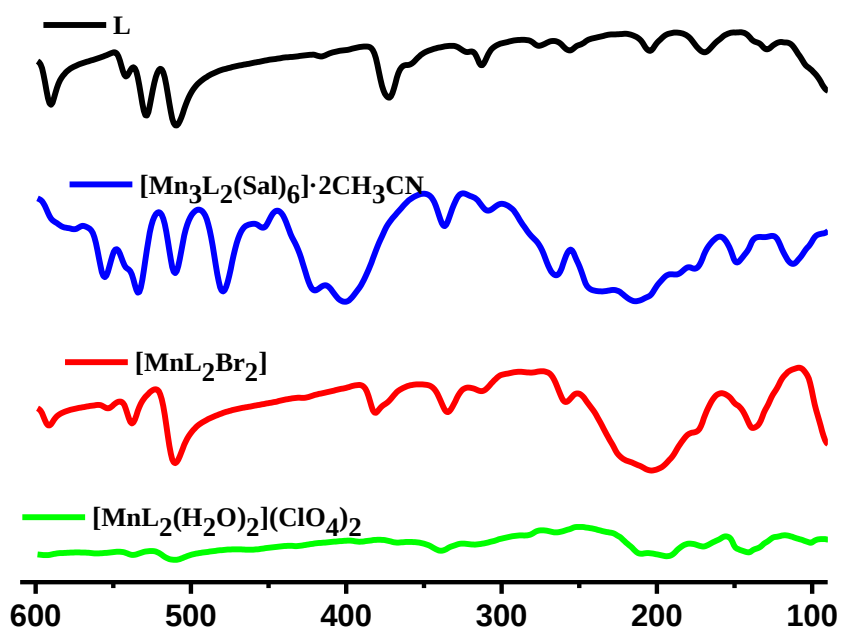


Рис. S12. ИК спектры комплексов **I-III** и соединения **L** в области 600-100 cm^{-1} .
 Fig. S12. IR spectra of the complexes **I-III** и compound **L** in the region 600-100 cm^{-1} .

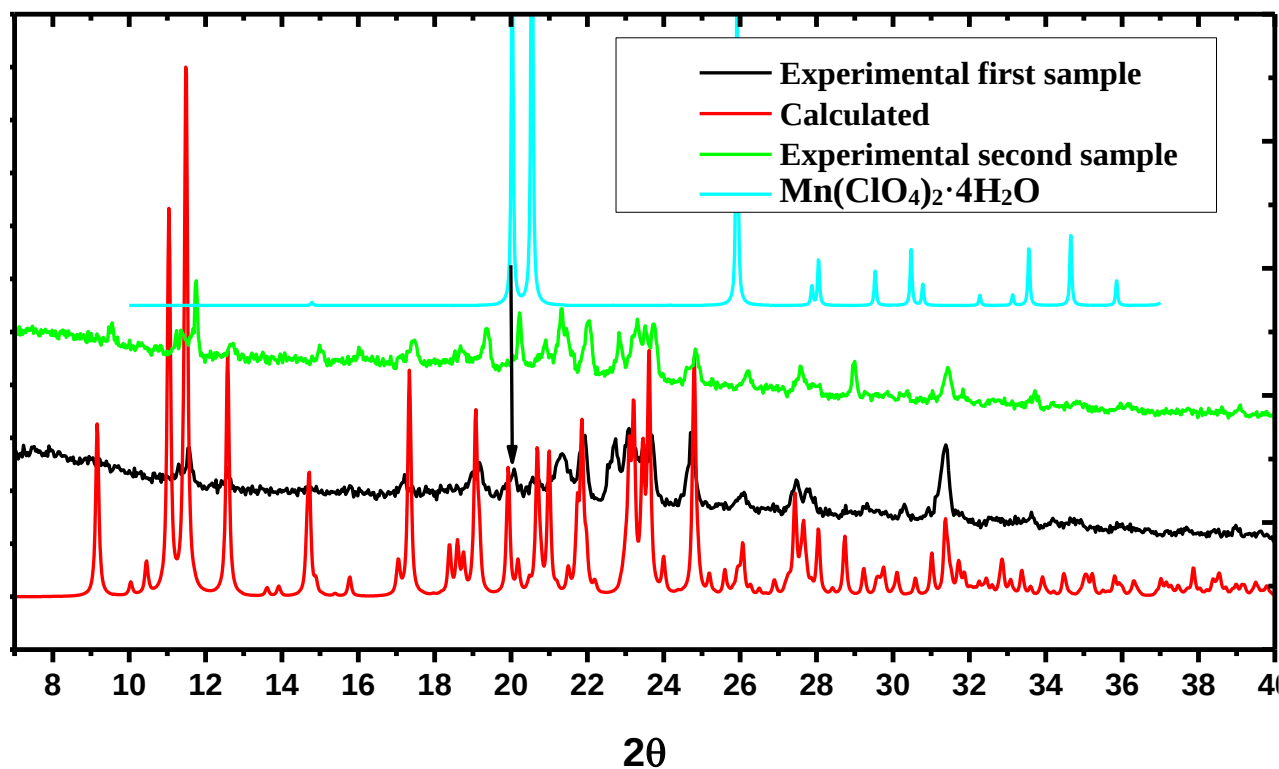


Рис. S13. Дифрактограммы комплекса **II**, полученные из данных рентгенофазового анализа при 295 К (чёрная и зеленая линии) и из данных монокристалльного рентгеноструктурного анализа при 150 К (красная линия).

Fig. S13. The experimental X-ray powder diffraction pattern of **II** at 295 K (black and green lines) and the calculated diffraction pattern at 150 K (red line).

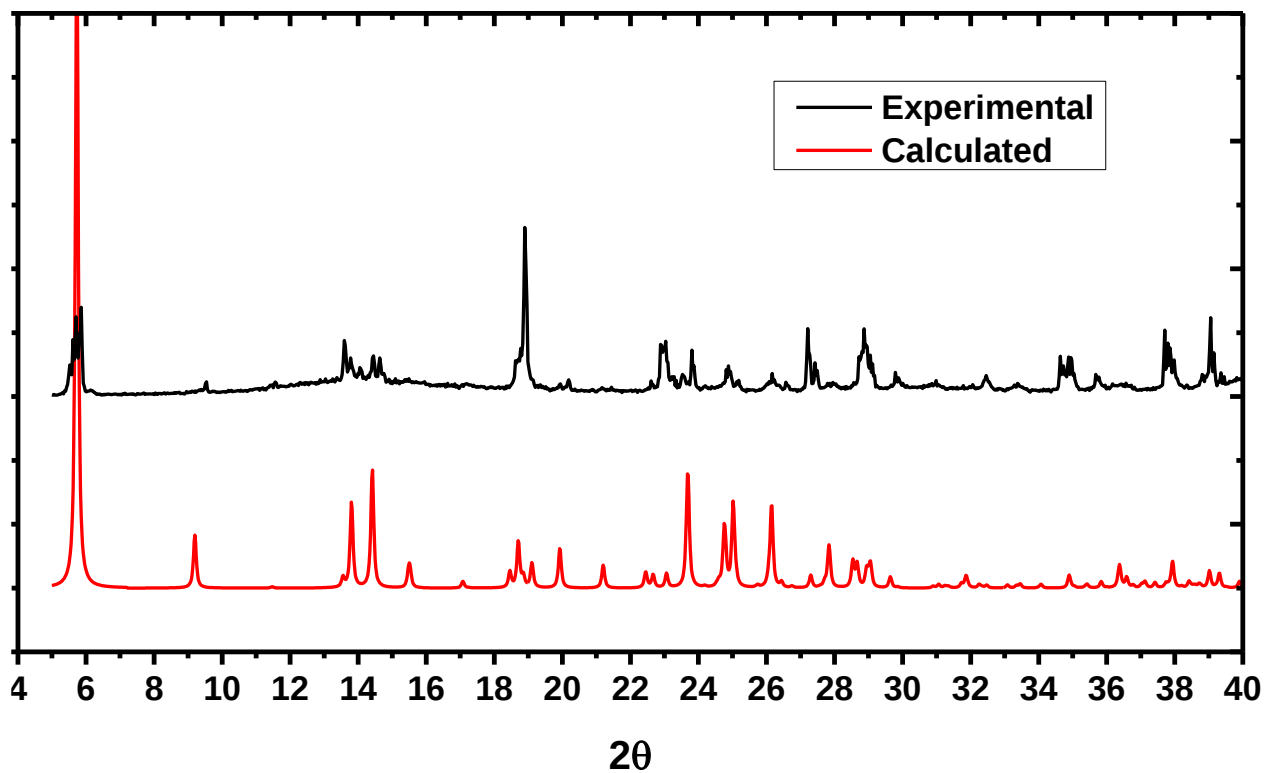


Рис. S14. Дифрактограммы $[\text{Mn}_2\text{Sal}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$, полученные из данных рентгенофазового анализа при 295 К (чёрная линия) и из данных монокристалльного рентгеноструктурного анализа при 150 К (красная линия).

Fig. S14. The experimental X-ray powder diffraction pattern of $[\text{Mn}_2\text{Sal}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ at 295 K (black line) and the calculated diffraction pattern at 150 K (red line).

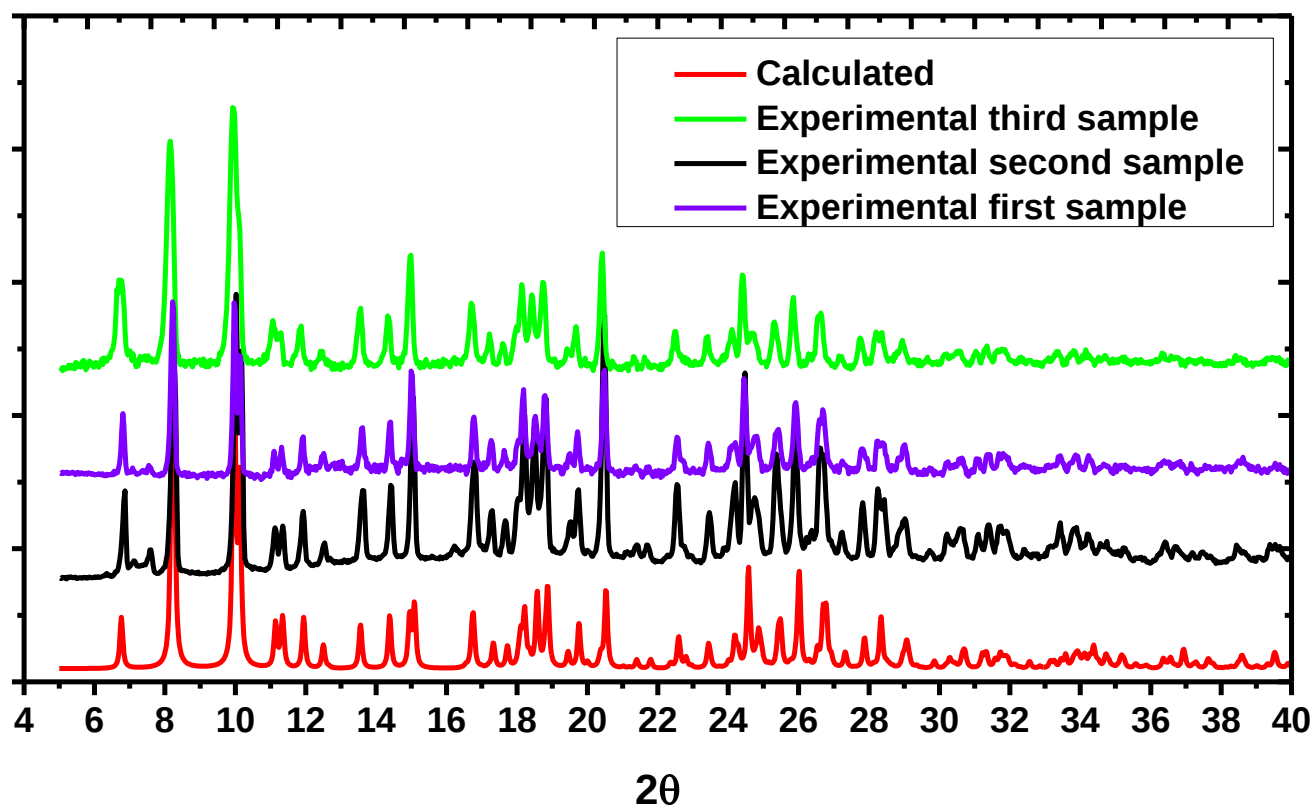


Рис. S15. Дифрактограммы комплекса **III**, полученные из данных рентгенофазового анализа при 295 К (чёрная, зеленая и фиолетовая линии) и из данных монокристалльного рентгеноструктурного анализа при 150 К (красная линия).

Fig. S15. The experimental X-ray powder diffraction pattern of **II** at 295 K (black, green and purple lines) and the calculated diffraction pattern at 150 K (red line).

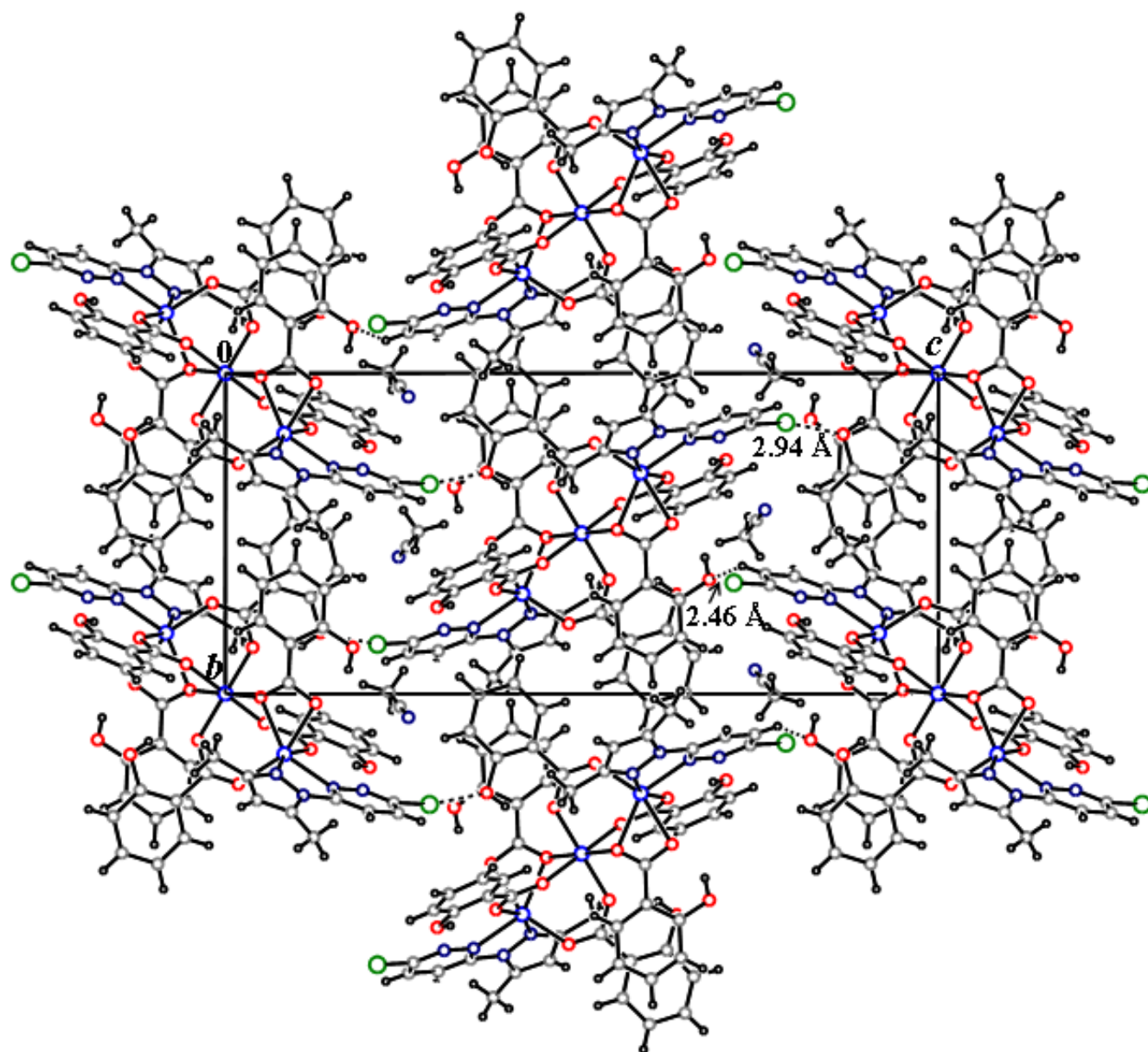


Рис. S16. Проекция структуры **III** на плоскость *bc*.

Fig. S16. Projection of the **III** structure onto the *bc* plane.

Таблица S3. Избранные длины связей (Å) и углы (°) для соединений L, I, II и III.

Table S3. Selected bond lengths (Å) and angles (°) for the compounds L, I, II and III.

Соединение L			
N–N	N–C	C–C	C–Cl
1.357(5) 1.385(5)	1.310(6)–1.4383(5)	1.363(6)–1.500(6)	1.732(4)

Комплекс I [MnL ₂ Br ₂]						
Координационный узел				Пиразольный цикл		
Mn(1)–N(1)	2.307(2)	N(1)–Mn(1)–Br(1)	91.50(2)	N–N	N–C	C–C
Mn(1)–N'(1)	2.307(2)					
Mn(1)–N(3)	2.304(2)	N'(1)–Mn(1)–Br'(1)	91.50(2)	1.382(3)	1.320(3), 1.389(3)	1.357(3), 1.407(3)
Mn(1)–N'(3)	2.304(2)					
Mn(1)–Br(1)	2.6069(2)	N(3)–Mn(1)–Br(1)	93.38(2)	Пиридазиновый цикл		
Mn(1)–Br'(1)	2.6069(2)					
		N'(3)–Mn(1)–Br'(1)	93.38(2)	N–N	N–C	C–C
		N(1)–Mn(1)–N(3)	69.05(2)	1.350(2)	1.311(3), 1.331(3)	1.365(3)–1.404(3)
		N'(1)–Mn(1)–N'(3)	69.05(2)			
		N(3)–Mn(1)–N'(1)	110.95(2)			
		N'(3)–Mn(1)–N(1)	110.95(2)			
		N(3)–Mn(1)–Br'(1)	86.62(2)			
		N'(3)–Mn(1)–Br(1)	86.62(2)			
		N'(1)–Mn(1)–Br(1)	88.50(2)			
		N(1)–Mn(1)–Br'(1)	88.50(2)			

Комплекс II [MnL ₂ (H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂ (модель)						
Координационный узел				Пиразольный цикл		
Mn(1)–N(8)	2.198	N(7)–Mn(1)–N(8)	70.50	N–N	N–C	C–C
Mn(1)–N(7)	2.310					
Mn(1)–N(11)	2.244	N(7)–Mn(1)–N(9)	88.56	1.353	1.304, 1.273	1.341, 1.511
Mn(1)–N(9)	2.309			1.370	1.325, 1.472	1.411, 1.311
Mn(1)–O(1)	2.149	N(8)–Mn(1)–N(11)	93.25	Пиридазиновый цикл		
Mn(1)–O(3)	2.120					
		N(11)–Mn(1)–N(9)	68.52	N–N	N–C	C–C
		N(11)–Mn(1)–O(3)	85.91	1.250	1.223, 1.355	1.315–1.388
		N(7)–Mn(1)–O(1)	84.26	1.431	1.242, 1.303	1.352–1.440
		O(3)–Mn(1)–O(1)	82.69			
		N(7)–Mn(1)–N(11)	107.20			
		N(9)–Mn(1)–O(3)	96.01			
		N(8)–Mn(1)–O(3)	110.10			
		N(9)–Mn(1)–O(1)	105.16			
		N(8)–Mn(1)–O(1)	97.73			

Комплекс III [Mn ₃ L ₂ (Sal) ₆]·2CH ₃ CN						
Координационный узел				Пиразольный цикл		
Mn(1)–N(1)	2.235(2)	N(3)–Mn(1)– N(1)	70.74(3)	N–N	N–C	C–C
Mn(1)–N(3)	2.272(2)	O(22)– Mn(1) – O(31)	96.54(3)	1.377(3)	1.319(7), 1.388(3)	1.359(4),
Mn(1)–O(22)	2.109(2)	N(3)–Mn(1)– O(22)	86.03(3)			1.407(4)
		N(1)- Mn(1)- O(31)	103.28(3)	Пиридазиновый цикл		
		N(3)–Mn(1)– O(11)	115.22(3)	N–N	N–C	C–C
		O(32)– Mn(1) – O(31)	56.71(3)	1.329(3)	1.315(3), 1.329(3)	1.355(4)– 1.408(4)
Mn(1)–O(11)	2.102(2)	N(3)–Mn(1)– O(32)	87.26(3)			
Mn(1)–O(31)	2.257(2)	O(11)– Mn(1) – O(31)	99.87(3)			
Mn(1)–O(32)	2.347(2)	N(1)- Mn(1)- O(11)	88.85(3)			
		O(32)– Mn(1) – O(22)	92.24(3)			
		N(1)- Mn(1)- O(32)	88.56(3)			
		O(11)– Mn(1) – O(22)	99.80(3)			
Mn(2)–O(21)	2.149(2)	O(21)– Mn(2) – O(31)	91.12(3)			
Mn(2)–O'(21)	2.149(2)	O'(21)– Mn(2) – O'(31)	91.12(3)			
Mn(2)–O(31)	2.223(2)	O'(21)– Mn(2) – O(31)	88.88(3)			
Mn(2)–O'(31)	2.223(2)	O(21)– Mn(2) – O'(31)	88.88(3)			
Mn(2)–O(12)	2.116(2)	O(12)– Mn(2) – O(31)	86.49(3)			
Mn(2)–O'(12)	2.116(2)	O'(12)– Mn(2) – O'(31)	86.49(3)			
		O(12)– Mn(2) – O'(31)	93.51(3)			
		O(31)– Mn(2) – O'(12)	93.51(3)			
		O(12)– Mn(2) – O'(21)	83.87(3)			
		O(21)– Mn(2) – O'(12)	83.87(3)			
		O(21)– Mn(2) – O'(12)	96.13(3)			
		O'(21)– Mn(2) – O'(12)	96.13(3)			

Таблица S4. Короткие контакты (Å) в кристаллической структуре L, I, III. Углы приведены в (°).

Table S4. Short contacts (Å) in the crystal structures of L, I, II, III. Angles are given in (°).

Соединение	Водородные связи / короткие контакты			π - π -стекинг
	Расстояние X...Y	Расстояние X...H...Y	Угол X...H...Y	
L	Cl...Cl 3.52 N...C 3.38	- N...H 2.58	- 142.0	3.861
Комплекс I [MnL₂Br₂]	Br(1)...C 3.66–3.92	Br(1)...H 2.85–3.04	133.6- 173.2	3.728
Комплекс III [Mn₃L₂(Sal)₆]·2CH₃CN	Cl(1)...O'(13) 2.94 O(33)...C(2) 3.17 O(33)...C(3) 3.17	- O(33)...H(2) 2.46 -	- 131.2 -	-

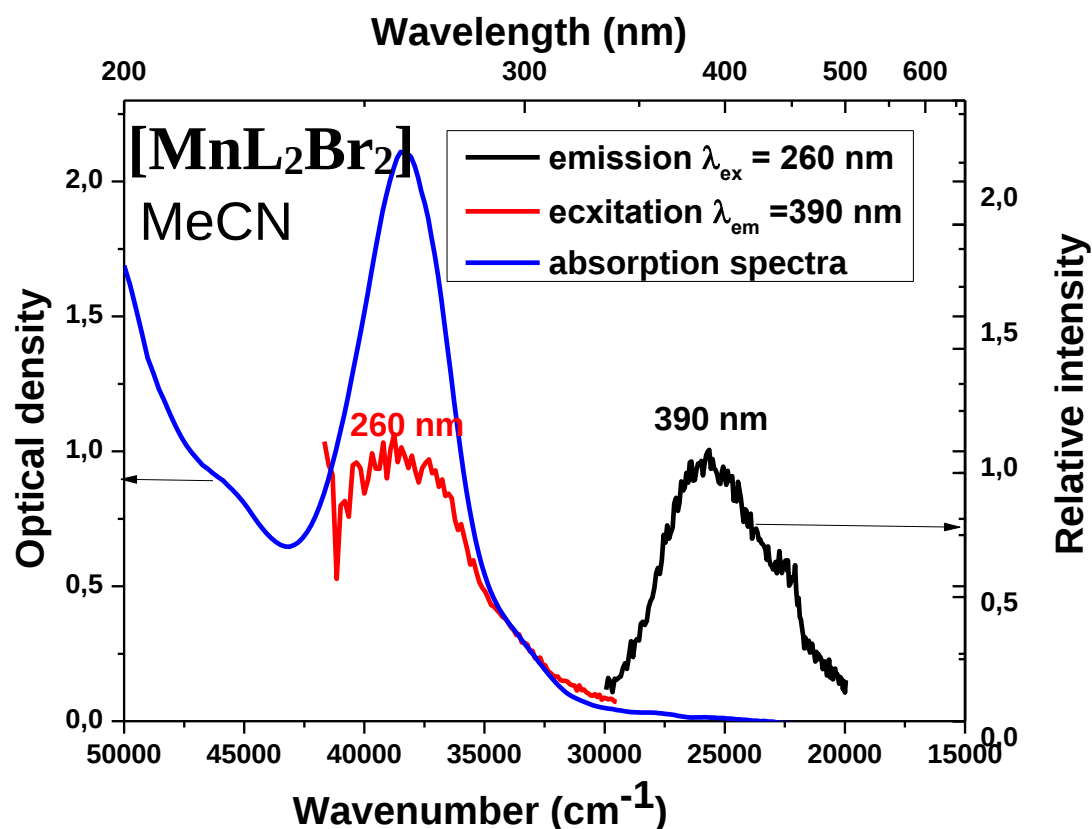


Рис. S17. Спектры фотолюминесценции, возбуждения и поглощения комплекса **I** в растворе CH_3CN

Fig. S17. Photoluminescence, excitation and absorption spectra of complex **I** in CH_3CN solution

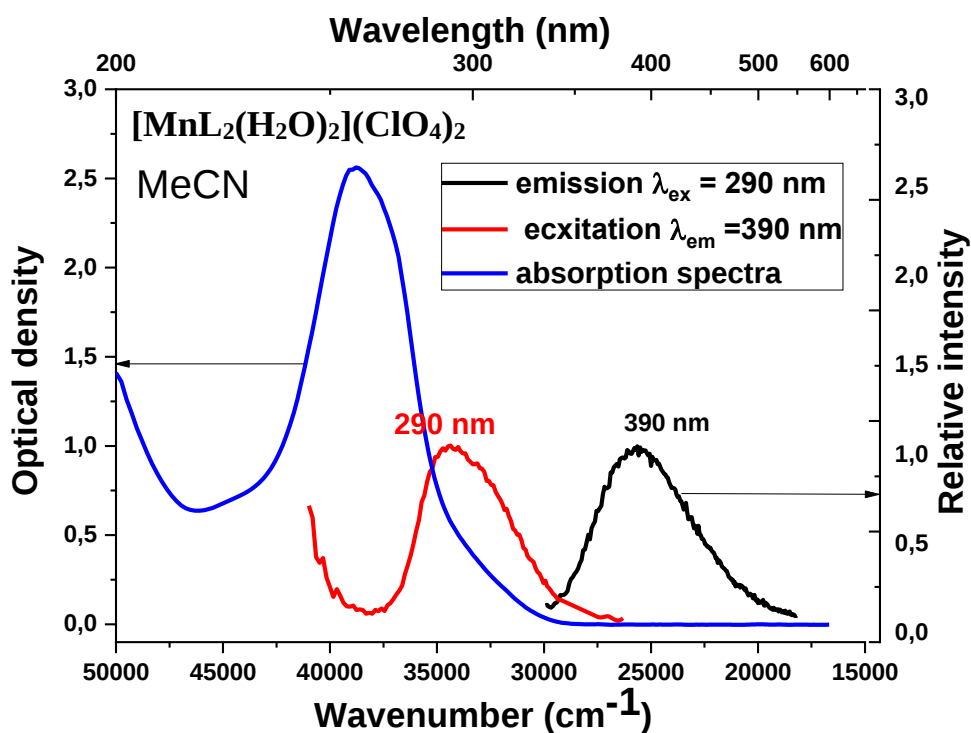


Рис. S18. Спектры фотолюминесценции, возбуждения и поглощения комплекса **II** в растворе CH_3CN

Fig. S18. Photoluminescence, excitation and absorption spectra of complex **II** in CH_3CN solution

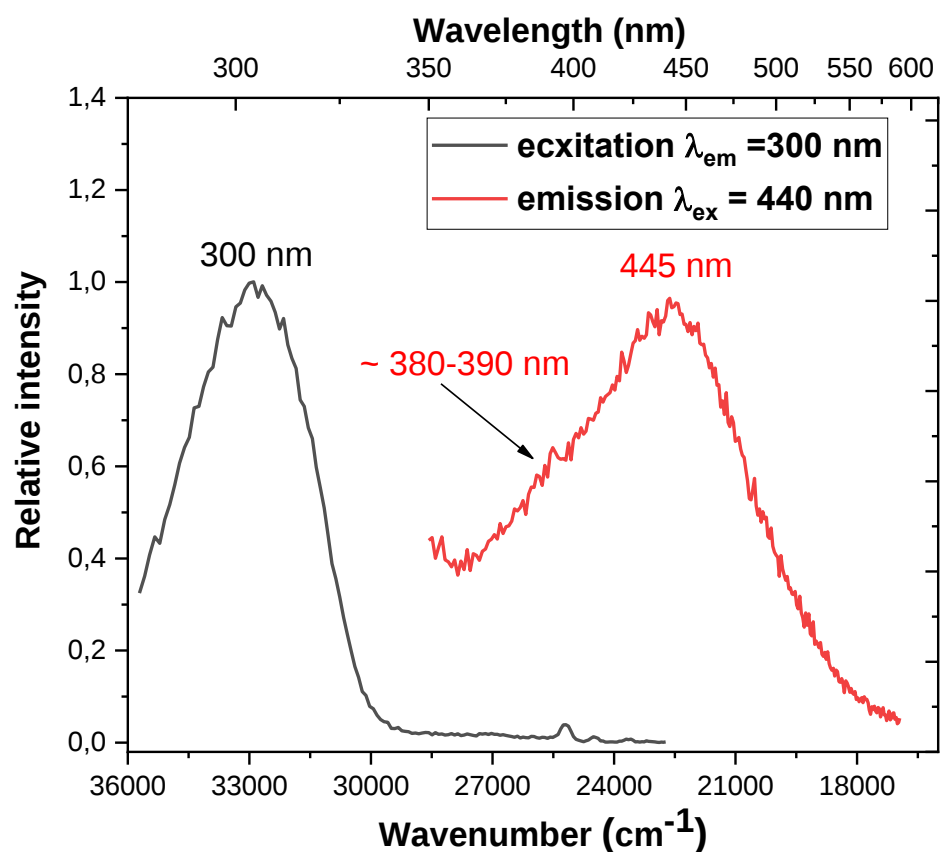


Рис. S19. Спектры фотолюминесценции и возбуждения комплекса **III** в растворе CH_3CN , записанные менее чем через сутки после приготовления этого раствора

Fig. S19. Photoluminescence and excitation spectra of complex **III** in CH_3CN solution, the solution is stored less than 24 h after the preparation of this solution