

ГЛАВА 5

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНОМ И АЦИЛДИГИДРАЗОНАМИ НА ЕГО ОСНОВЕ

5.1 Обоснование выбора объектов исследования

Результаты исследования спейсерированных комплексов меди(II) свидетельствуют о том, что эффекты спейсерирования позволяют модифицировать магнитное поведение молекулярных парамагнетиков (см. главу 4). Представлялось интересным изучить возможность использования спейсерного подхода при управлении другими свойствами координационных соединений.

В настоящей главе описано влияние эффектов спейсерирования на люминесцентные свойства координационных соединений лантанидов. Комплексы РЗЭ с органическими лигандами проявляют характеристичную узкополосную люминесценцию, как в видимой (Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Tm), так и инфракрасной областях спектра (Nd, Yb, Er) [329, 330]. Люминесценция комплексов, излучающих в видимой области спектра, уже нашла достаточно широкое применение, в частности, в прикладной спектроскопии и биомедицине. ИК-люминесценция комплексов 4f-элементов в ближней ИК-области имеет особую перспективу в биомедицине вследствие отсутствия в соответствующем спектральном диапазоне фонового сигнала биообъектов, однако закономерности данного процесса исследованы недостаточно, что сдерживает его использование на практике.

В литературе уже описаны спейсерированные комплексы лантанидов с бинуклеирующими лигандами разных типов. Так, например, был описан биядерный комплекс церия(III) с салицилиденгидразоном малоновой кислоты, перспективный в качестве сенсора на катионы магния. Установлено, что комплекс содержит три бинуклеирующих мостиковых лиганда (рисунок 5.1) и люминесцентно неактивен. Катион магния, координируясь атомами кислорода внутренней полости комплекса, приводит к перестройке его электронной структуры и инициирует люминесценцию лиганда [331].

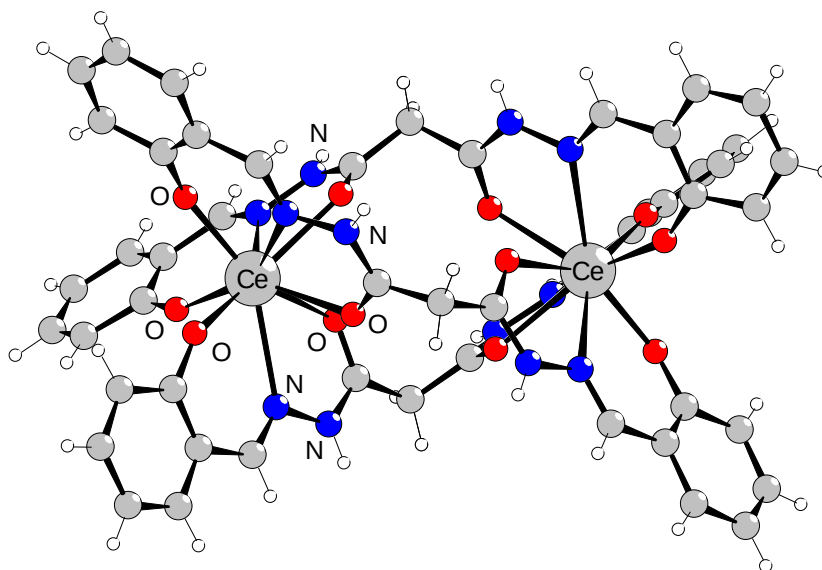


Рисунок 5.1 Молекулярное строение комплекса церия(III) с малонилгидразоном салицилового альдегида.

Показано, что гетерометалльные комплексы цинка-неодима с терефталатными спейсерами (рисунок 5.2) являются высокоэффективными эмиттерами в ближней ИК-области [332].

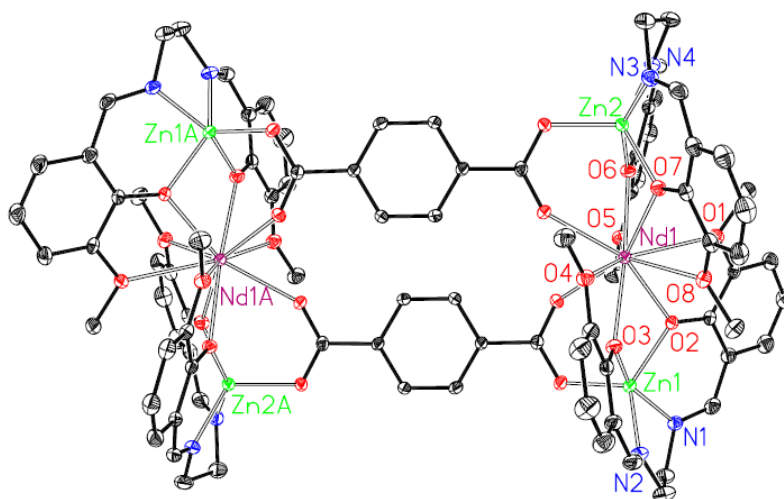
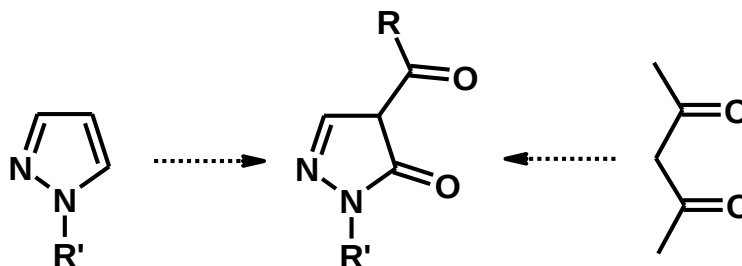


Рисунок 5.2 Молекулярная структура спейсированного комплекса цинка-неодима.

Смешаннолигандный комплекс трифторацетилацетоната европия(III) с ацилгидразоном 8-гидроксихиолин-2-карбальдегида и сульфозамещенной *para*-аминобензойной кислоты был предложен в качестве сенсора, чувствительного к изменению pH [333].

Среди координационных соединений лантанидов наиболее высокую люминесцентную активность проявляют β -дикетонаты, карбоксилаты и пиразолаты [334, 335]. Интересной группой лигандов, прочно координирующих катионы лантанидов, являются 4-ацил-5-пиразолонаты, сочетающие в своих молекулах фрагменты пиразолов и β -дикетонатов.



Координационные соединения лантанидов с 4-ацил-5-пиразолонатами и их производными относятся к группе хорошо изученных комплексов [336, 337], повышенный интерес к которым вызван, в первую очередь, поиском новых высокоэффективных люминофоров, которые могут найти применение в электролюминесцентных и телекоммуникационных устройствах, а также в качестве биологических и медицинских зондов и маркеров [334 - 339].

Одними из интересных производных 4-ацилпиразолонов-5 являются соединения схематического строения $HL(CH_2)_nHL$, в которых гетероциклические фрагменты связаны полиметиленовым спейсером. Это потенциальные тетрадентатные бис-хелатирующие лиганды, которые синтетически доступны через соответствующие ди-ацилхлориды.

Комплексы РЗЭ лантанидов, имеющие эмпирическую формулу $[Ln_2(L(CH_2)_nL)_3(L')_2]$ ($Ln = Y, La, Pr, Sm - Lu$; $L' = bipy, phen, ДМСО, H_2O$), были синтезированы из водно-спиртовых растворов и охарактеризованы методами ИК, УФ, ПМР и люминесцентной спектроскопии, термического и элементного анализа. Димерное строение комплексов, подтвержденное данными рентгеноструктурного анализа [340-344], схематически представлено на рисунке 5.3.

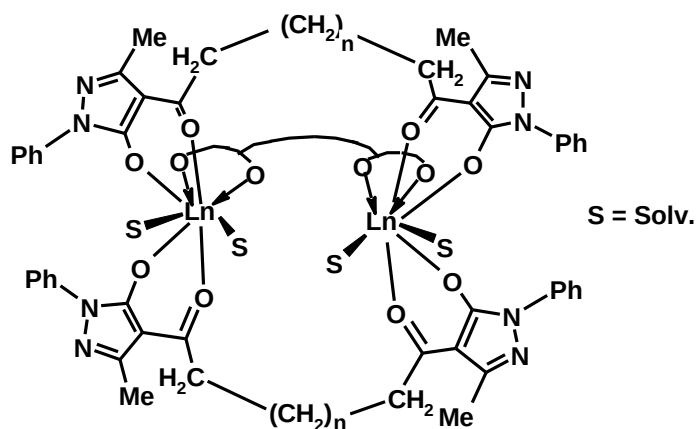


Рисунок 5.3 Схематическое строение димерного комплекса лантанида со спейсерированным 4-ацилпиразол-5-оном.

Димерное строение имеют также комплексы с мета-замещенным фениленовым спейсером. Аналогичные комплексы лантанидов со спейсерированными ацилипиразолонами, в которых гетероциклы связаны пара-фениленовым или циклоалкановым спейсером, являются координационными полимерами [345].

Изучены анионные комплексы лантанидов с 1,5-бис-(1-фенил-3-метил-5-гидроксипиразолон-4)-1,5-пентадионом и катионом цетилтриметиламмония в качестве противоиона (рисунок 5.4) [346].

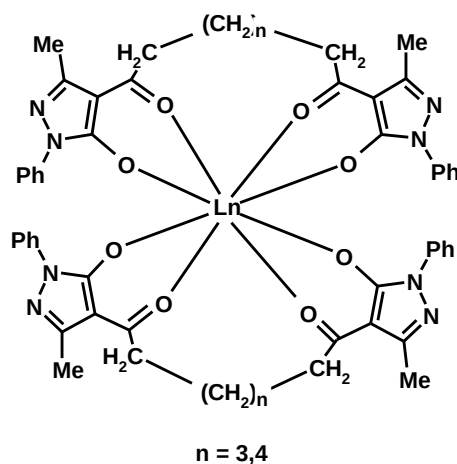


Рисунок 5.4 Схематическое строение мономерного анионного комплекса лантанида со спейсерированным 4-ацилпиразол-5-оном.

Обнаружено, что комплекс состава $(\text{Me}_3\text{NC}_{16}\text{H}_{33})[\text{Sm}(\text{L}(\text{CH}_2)_4\text{L})_2]$ обладает высокой люминесцентной активностью и может быть использован для люминесцентного определения самария. Мономерное строение было предложено также для комплек-

сов церия(III) с бинуклеирующими бис(ацилпиразолами), однако однозначное подтверждение предложенной структуры не представлено [347, 348].

При взаимодействии гексадентатного лиганда H_3L_3Ph с $La(acac)_3$ в ДМФА получен высокосимметричный комплекс состава $[La_8(L_3Ph)_8]$. Рентгеноструктурный анализ показал, что в данном комплексе ион La^{3+} координирует шесть атомов кислорода трех бидентатных пиразолатных лигандов, а молекулы растворителя дополняют его координационное число до девяти. Таким образом, координационное соединение представляет собой уникальную симметричную квадратную антипризму с трехмерной кольцевой структурой (рисунок 5.5) [349].

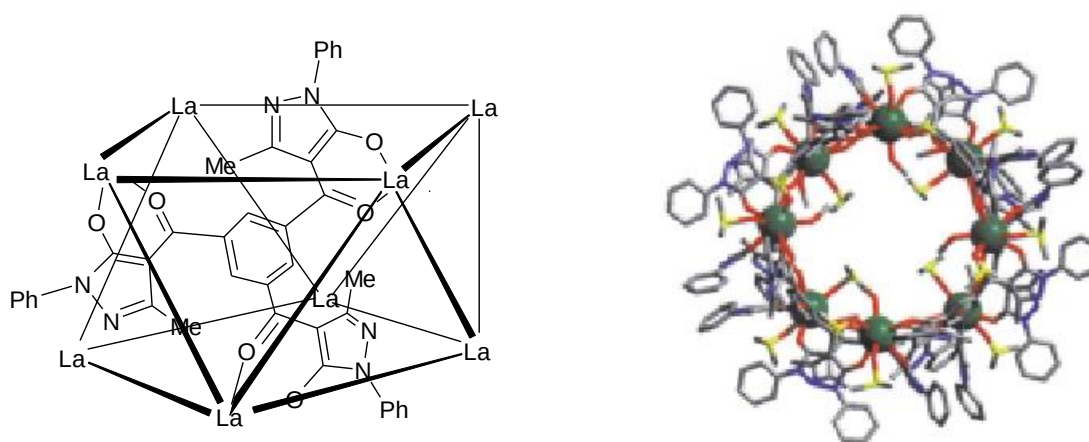
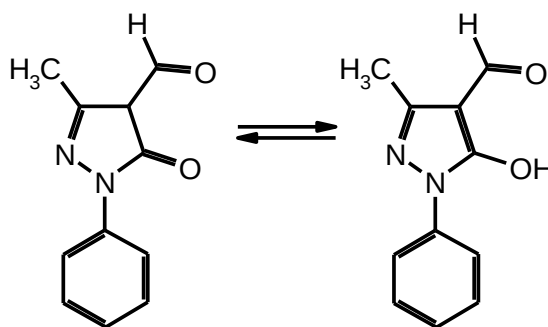


Рисунок 5.5 Схематическое строение и структура октамерного комплекса лантана с тринуклеирующим 4-ацилпиразол-5-оном.

Поскольку спейсированные координационные соединения лантанидов вызывают значительный теоретический и практический интерес, нами была предпринята попытка расширить ряд биядерных комплексов лантанидов с производными 4-ацил-5-пиразолонов и исследована серия комплексов на основе ацилдигидразонов 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и предельных дикарбоновых кислот. Изучена также серия комплексов лантанидов с ацилдигидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и имидо-, оксо- и тиодиуксусной кислот.

В настоящей главе описаны также результаты исследования координационных соединений лантана и некоторых лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном, который является прекурсором исследуемых бинуклеирующих лигандов.



HL23

5.2 Молекулярные координационные соединения лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном [350, 351]

Исследуемые координационные соединения получены с хорошим выходом из водно-спиртового раствора обменной реакций натриевой соли 3-метил-1-фенил-4-формил-5-она (HL23 далее HL) с нитратом или хлоридом лантанида (лантана). По данным элементного и термогравиметрического анализа состав комплексов отвечает соотношению металл – лиганд 1 : 3.

La(L23)₃·C₂H₅OH·2H₂O (33). Найдено, %: C 51,40; H 3,72.

Для C₃₅H₃₇N₆O₉Se вычислено, %: C 50,97; H 4,49.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1634 - $\nu(\text{CO})_{\text{экзо}}$; 1648 - $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1342 - $\nu(\text{CO})_{\text{эндо}}$.

Ce(L23)₃·C₂H₅OH·2H₂O (34). Найдено, %: C 47,44; H 3,72.

Для C₃₅H₃₇N₆O₉Se вычислено, %: C 47,65; H 3,84.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1632 - $\nu(\text{CO})_{\text{экзо}}$; 1658 - $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1344 - $\nu(\text{CO})_{\text{эндо}}$.

Pr(L23)₃·C₂H₅OH·2H₂O (35). Найдено, %: C 47,61; H 3,57.

Для C₃₅H₃₇N₆O₉Pr вычислено, %: C 47,80; H 3,66.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1632 - $\nu(\text{CO})_{\text{экзо}}$; 1658 - $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1344 - $\nu(\text{CO})_{\text{эндо}}$.

Nd(L23)₃·4H₂O (36). Найдено, %: C 48,90; H 4,16.

Для C₃₃H₃₅N₆O₁₀Nd вычислено, %: C 48,33; H 4,27.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1634 - $\nu(\text{CO})_{\text{экзо}}$; 1644 - $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1346 - $\nu(\text{CO})_{\text{эндо}}$.

Sm(L23)₃·2H₂O (37). Найдено, %: C 50,39; H 3,90.

Для C₃₃H₃₁N₆O₈Sm вычислено, %: C 50,16; H 3,93.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1634 - $\nu(\text{CO})_{\text{экзо}}$; 1648 - $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1340 - $\nu(\text{CO})_{\text{эндо}}$.

Eu(L23)₃·2H₂O (38).

Найдено, %: С 49,95; Н 3,94.

Для С₃₃Н₃₁Н₆О₈Eu

вычислено, %: С 50,06; Н 3,90.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1634 - $\nu(\text{CO})_{\text{экзо}}$; 1648 - $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1346 - $\nu(\text{CO})_{\text{эндо}}$.**Gd(L23)₃·C₂H₅ОН·H₂O (39).**

Найдено, %: С 51,33; Н 4,26.

Для С₃₅Н₃₅Н₆О₈Gd

вычислено, %: С 50,97; Н 4,25.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1634 - $\nu(\text{CO})_{\text{экзо}}$; 1688 - $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1348 - $\nu(\text{CO})_{\text{эндо}}$.**Tb(L23)₃·2H₂O (40).**

Найдено, %: С 51,83; Н 4,19.

Для С₃₃Н₃₁Н₆О₈Tb

вычислено, %: С 49,62; Н 3,88.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1634 - $\nu(\text{CO})_{\text{экзо}}$; 1668 - $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1324 - $\nu(\text{CO})_{\text{эндо}}$.**Dy(L23)₃·2H₂O (41).**

Найдено, %: С 50,68; Н 4,19.

Для С₃₃Н₃₁Н₆О₈Dy

вычислено, %: С 51,00; Н 4,16.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1634 - $\nu(\text{CO})_{\text{экзо}}$; 1688 - $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1324 - $\nu(\text{CO})_{\text{эндо}}$.**Yb(L23)₃ C₂H₅ОН (42).**

Найдено, %: С 50,68; Н 4,19.

Для С₃₃Н₃₁Н₆О₈Dy

вычислено, %: С 51,00; Н 4,16.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1640 - $\nu(\text{CO})_{\text{экзо}}$; 1668 - $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1326 - $\nu(\text{CO})_{\text{эндо}}$.

Согласно литературным данным 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-он существует в виде нескольких таутомерных форм, представленных на схеме 5.1.

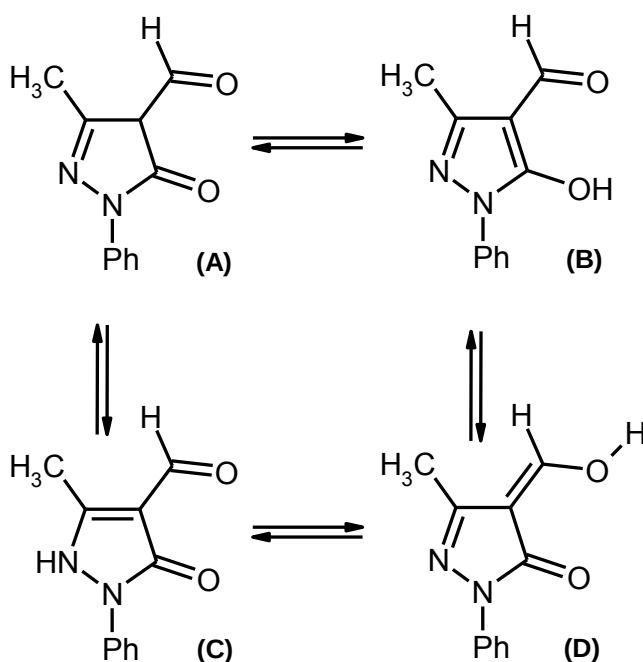


Схема 5.1. Таутомерные формы 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она.

Известно, что 4-ацилпиразолонь образуют координационные соединения как в молекулярной, так и в анионной форме. Комплексы второго типа лиганды данного класса обычно образуют в депротонированной енольной форме (В). При этом в ИК-спектрах наблюдаются две полосы $\nu(\text{CO})$, одна из которых расположена в области более высоких частот и вызвана колебаниями экзоциклической карбонильной группы. Полоса валентных колебаний эндоциклической СО-группы лежит в области более низких частот [336].

При комплексообразовании 4-формилпиразол-5-она в ИК-спектрах исчезают две полосы с максимумами поглощения в области 1690 и 1668 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям альдегидной группы в разных молекулярных формах свободного пролиганда. При этом заметно усиливается интенсивность поглощения полосы с максимумом около 1635 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями двойной связи углерод-азот. Кроме этого появляется новая интенсивная полоса с максимумом поглощения в области $1324\text{--}1348\text{ см}^{-1}$, отсутствующая в спектре свободного пиразолоня (табл. 5.2). По-видимому, именно эти две полосы отвечают валентным колебаниям экзо- и эндоциклической карбонильной группы депротонированной енольной формы исследуемого лиганда.

По данным термогравиметрического анализа десольватация комплексов **33-42** происходит в довольно широком интервале температур ($60\text{--}190\text{ }^{\circ}\text{C}$) и сопровождается хорошо выраженным эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при $125\text{--}180\text{ }^{\circ}\text{C}$. В области $150\text{--}270\text{ }^{\circ}\text{C}$ на кривой ТГА наблюдается характерная полочка, отвечающая области стабильности десольватированного соединения. Повышение температуры до $270\text{--}310\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к медленной потере массы, вызванной термоокислительной деструкцией образца с последующим выгоранием органического остатка. Процесс сопровождается широким экзотермическим эффектом с максимумом на кривой ДТА при $510\text{--}570\text{ }^{\circ}\text{C}$ и заканчивается при температуре $650\text{--}750\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для объективного установления строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ монокристалла, полученного перекристаллизацией комплекса **33** из смеси вода – метанол. Установлено, что исследуемый комплекс имеет состав $[\text{La}_2(\mu\text{-L23})_3(\text{L23})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{MeOH}$ (**33a**). Общий вид комплексной молекулы представлен на рисунке 5.6, основные длины связей и валентные углы, образованные с участием атомов металла, приведены в таблице 5.1.

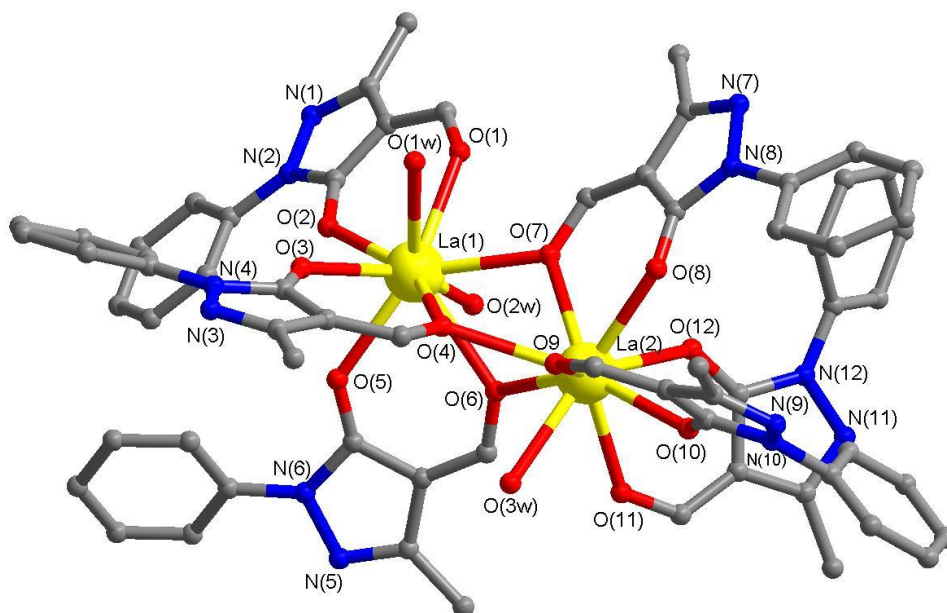


Рисунок 5.6. Молекулярное строение и нумерация атомов комплекса 33а. Атомы водорода и внешнесферные молекулы метанола не показаны.

Атомы лантана расположены на расстоянии 4,222(2) Å друг от друга и связаны тремя мостиковыми атомами О трех анионов 5-гидрокси-4-формилпиразола. Ацилпиразолонатные лиганды, входящие в координационную сферу исследуемого комплекса, структурно неэквивалентны. Один лиганд, связанный с атомом La(1), и два лиганда, связанные с атомом La(2), занимают терминальное положение. Остальные выполняют, наряду с хелатирующей, мостиковую функцию, связывая атомы La альдегидными атомами О. Образующийся фрагмент La_2O_3 характеризуется малыми валентными углами О–La–О (61,15–65,55°), что свидетельствует о значительном напряжении металлоциклов. Валентные углы La–О–La лежат в диапазоне 101,83–107,32° и несколько искажены по сравнению с ожидаемыми для sp^3 -гибридизированных атомов кислорода.

Хелатные циклы неплоские, атомы лантана отклоняются от плоскости хелатофорной группы на 0,650–0,764 Å для атома La(2) и на 0,401 и 0,613 Å для атома La(1). Исключение составляет практически плоский металлоцикл La(1)O(3)C(16)C(13)C(12)O(4), для которого отклонение атома лантана от плоскости лиганда составляет всего 0,043 Å. Длины связей La–О лежат в довольно широком диапазоне (2,436–2,795 Å) и находятся практически внутри интервала значений, характерных для биядерных алкоксидов и феноксидов лантанидов с мостиковым атомом кислорода (2,23–2,60 Å) [61].

Таблица 5.1

Основные длины связей и валентные углы при атомах La для
комплекса $[\text{La}_2(\mu\text{-L23})_3(\text{L23})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{MeOH}$.

Связь	$d/\text{\AA}$	Угол	$\omega/\text{град}$
La(1)–O(3)	2,436(3)	O(3)–La(1)–O(2)	79,14(11)
La(1)–O(2)	2,495(3)	O(3)–La(1)–O(5)	70,22(12)
La(1)–O(5)	2,495(3)	O(2)–La(1)–O(5)	74,75(12)
La(1)–O(1)	2,532(4)	O(3)–La(1)–O(1)	116,62(12)
La(1)–O(2w)	2,560(3)	O(2)–La(1)–O(1)	70,25(11)
La(1)–O(7)	2,627(3)	O(5)–La(1)–O(1)	141,67(11)
La(1)–O(4)	2,642(4)	O(3)–La(1)–O(2w)	145,28(12)
La(1)–O(6)	2,650(4)	O(2)–La(1)–O(2w)	74,47(12)
La(1)–O(1w)	2,676(3)	O(5)–La(1)–O(2w)	81,24(13)
La(2)–O(10)	2,470(3)	O(1)–La(1)–O(2w)	74,89(13)
La(2)–O(8)	2,508(3)	O(3)–La(1)–O(7)	129,97(11)
La(2)–O(12)	2,514(3)	O(2)–La(1)–O(7)	140,88(10)
La(2)–O(9)	2,514(4)	O(5)–La(1)–O(7)	134,41(11)
La(2)–O(11)	2,516(4)	O(1)–La(1)–O(7)	72,71(11)
La(2)–O(3w)	2,570(4)	O(2w)–La(1)–O(7)	84,25(12)
La(2)–O(7)	2,614(4)	O(3)–La(1)–O(4)	72,61(11)
La(2)–O(6)	2,620(3)	O(2)–La(1)–O(4)	151,41(10)
La(2)–O(4)	2,795(3)	O(5)–La(1)–O(4)	91,31(12)

Атом La(1) дополнительно координирует две, а атом La(2) - одну молекулу воды, что приводит к повышению их координационного числа до девяти. Геометрия образующихся координационных полиэдров соответствует искаженным одношапочным антипризмам с общей гранью.

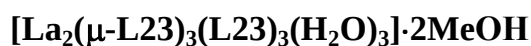
Связи C–O (1,248–1,260 и 1,257–1,267 Å) и C–C (1,380–1,406 и 1,401–1,417 Å) хелатных циклов терминальных лигандов практически выровнены, что свидетельствует о высокой степени делокализации двойных связей, характерной для β-дикетонатов. Делокализация двойных связей в хелатных циклах мостиковых лигандов

неравномерна; связи углерод–карбонильный кислород (1,261–1,270 Å) удлинены по сравнению со связями углерод–енольный кислород (1,252–1,254 Å), а эндоциклические связи углерод–углерод (1,415–1,421 Å) заметно длиннее экзоциклических связей (1,380–1,401 Å). Длины связей и валентные углы в пределах остальной части органических лигандов близки к обычным величинам [267].

Кристаллическая структура комплекса характеризуется развитой системой водородных связей (таблица 5.2) и короткими межлигандными контактами (расстояния между атомами порядка 3,7–3,8 Å).

Таблица 5.2

Система водородных связей в кристаллической структуре комплекса



Донор	Акцептор	Преобразования симметрии для акцептора	d(D-H) Å	d(H...A) Å	<DHA	d(D...A) Å
O(2w)	N(1)	-x+1, -y+2, -z+1	0,85	2,07	177,1	2,926
O(2w)	O(2s)	x, y, z	0,86	2,01	147,9	2,777
O(3w)	O(1s)	x, y, z	0,86	1,98	163,5	2,808
O(3w)	N(5)	-x, -y+1, -z	0,86	2,18	150,0	2,949
O(1s)	N(9)	-x, -y, -z	0,82	1,99	166,4	2,794
O(2s)	N(11)	-x+1, -y+1, -z	0,82	2,23	124,1	2,772

Расчет дифрактограммы поликристаллического образца исследуемого комплекса, выполненный с помощью программы Mercury 1.4.2, позволяет выделить характерный паттерн в области $2\theta = 5\text{--}10^\circ$ (рисунок 5.7). Аналогичный паттерн четко проявляется на дифрактограммах поликристаллических образцов комплексов **(33–36)**, что свидетельствует в пользу биядерности их структуры. Следует отметить, что образование биядерных комплексов, в которых катионы металла связаны тремя кислородными мостиками, довольно характерно для лантанидов. В Кембриджском центре кристаллографических данных содержатся сведения о 115 комплексах, содержащих подобный структурный мотив. Однако для β-дикетонатов лантанидов зарегистрирована только одна биядерная структура с тремя кислородными мостиками.

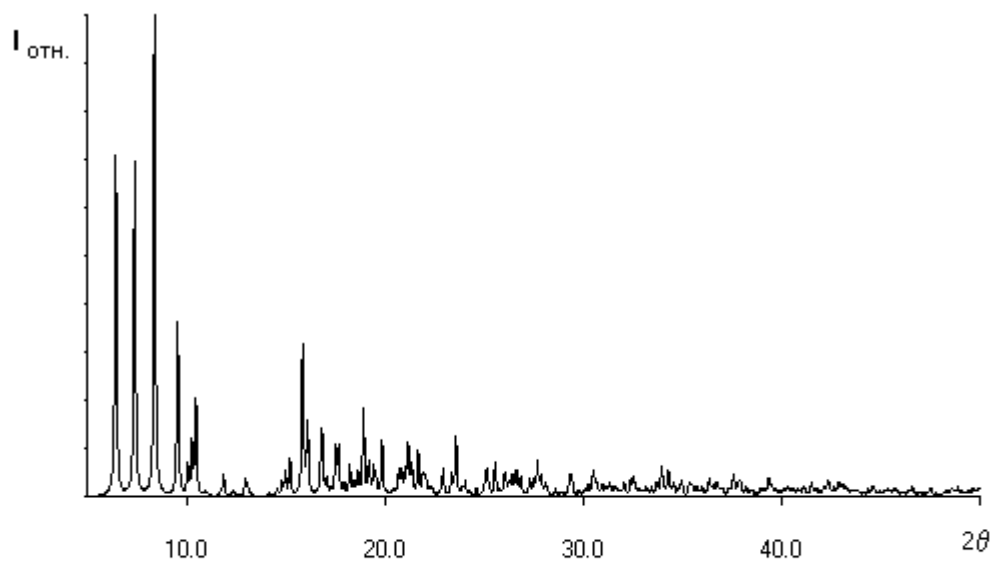


Рисунок 5.7. Теоретически рассчитанная дифрактограмма поликристаллического образца комплекса $[\text{La}_2(\mu\text{-L23})_3(\text{L23})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{MeOH}$.

Согласно данным рентгенофазового анализа, комплексы **37-42** имеют строение, отличающееся от строения комплексов **22-36**, при этом соединения **37** и **38** изоструктурны, комплексы **39, 41** и **42** также образуют изоструктурную группу. Наиболее вероятной для комплексов **37-42** представляется мооядерная структура, типичная для комплексов лантанидов с 4-ацилпиразолонами [336]. Столь значительное различие в структуре комплексов лантанидов с исследуемым лигандом может быть вызвано уменьшением эффективных ионных радиусов в ряду лантан – иттербий (от 1,061 до 0,858 Å).

В спектрах люминесценции твердых образцов исследуемых координационных соединений центральный атом которых, не содержит 4f-электронов (La) или содержит наполовину заполненную 4f-оболочку (Gd) в области 400-600 нм наблюдается широкая полоса молекулярной флуоресценции депротонированной енольной формы лиганда с максимумом при 500 нм. Визуально при облучении ацилпиразолонатов **33** и **39** ультрафиолетовым светом наблюдается бирюзовое свечение (таблица 5.3).

Таблица 5.3

Характеристика люминесценции комплексов лантанидов с 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-формилпиразолом.

Соединение	Лантанид	$\lambda_{\text{макс.}}$ нм	$I_{\text{люм.}}$ отн. ед.*	Цвет свечения
33	Лантан,	480-500	16-18	Бирюзовый
39	Гадолиний			
36	Неодим	869, 896 , 1060	0,9	-
37	Самарий	645	35	Оранжевый
38	Европий	613 , 620	0,7	Красный
40	Тербий	542, 545 , 550	93	Зеленый
41	Диспрозий	577	0,2	-
42	Иттербий	980, 1005	21	-

*) Значения $I_{\text{люм.}}$ приведены к одинаковым условиям эксперимента.

В спектрах комплексов лантанидов, содержащих неспаренные 4f-электроны, наблюдаются характеристичные для каждого иона узкие полосы люминесценции (рисунок 5.8). Так, спектр комплекса неодима содержит две полосы с максимумами при 869, 896 и 1060 нм, соответствующие переходам с излучающего уровня $^4F_{3/2}$ на подуровни основного уровня $^4I_{9/2}$ и $^4I_{11/2}$ соответственно. В спектрах люминесценции комплексов самария и европия наибольшей интенсивностью характеризуются полосы, соответствующие сверхчувствительным переходам (СЧП) с максимумами при 645 нм (переход $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$) и 613 нм (переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$).

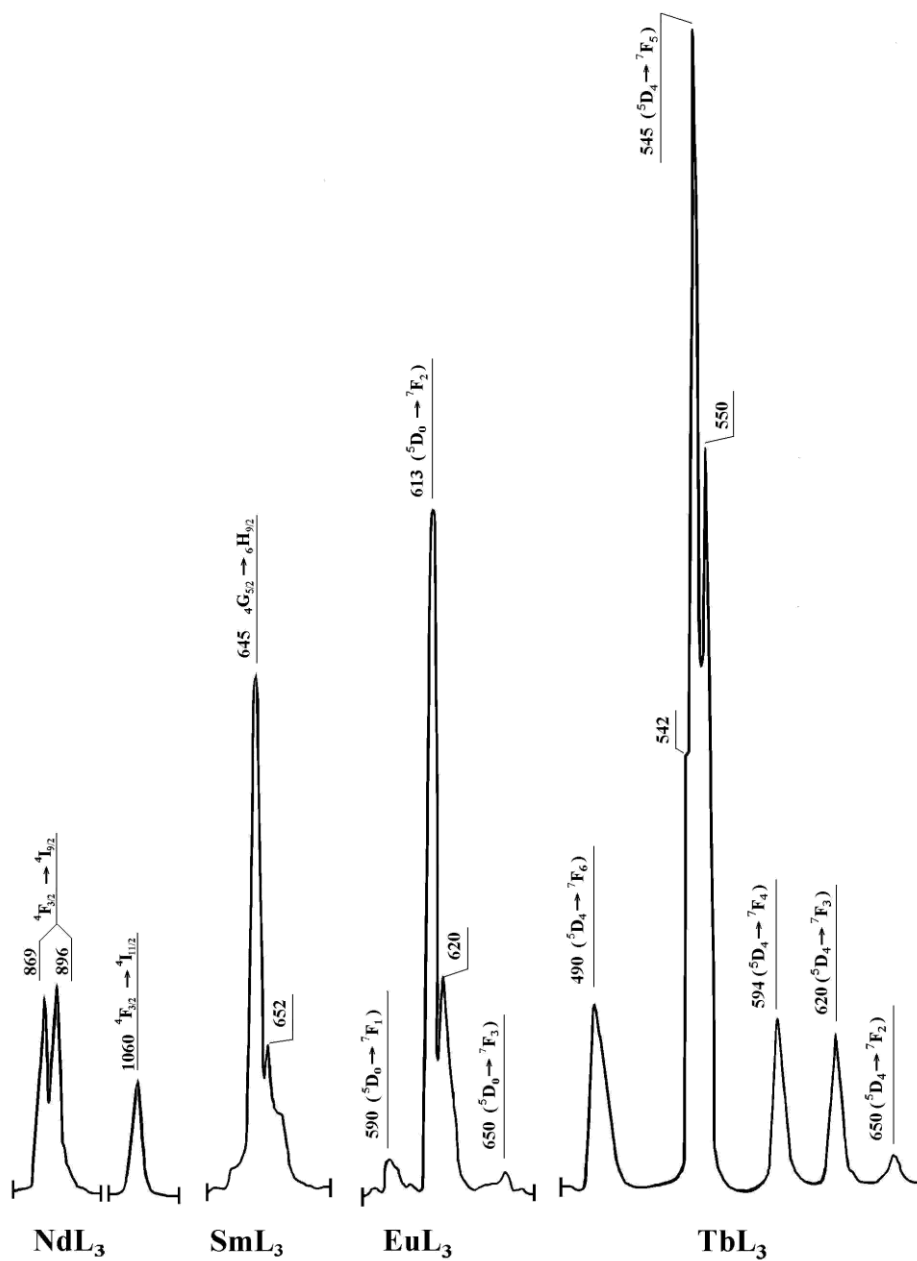


Рисунок 5.8. Максимумы излучения (нм) в спектрах люминесценции поликристаллических образцов комплексов неодима (соединение **36**), самария (соединение **37**), европия (соединение **38**) и тербия (соединение **40**). Регистрация спектров проведена при разном раскрытии щелей спектрометра.

Как известно, пиразолоны в практике люминесцентного анализа используются для определения тербия и диспрозия [352]. Наличие в синтезированном лиганде функциональной группировки, аналогичной β -дикетонам (реактивам на Sm и Eu), не изменило направленности его действия и наблюдаемая в комплексе с ним люминес-

ценция тербия намного выше, чем с другими лантанидами. В спектре комплекса **40** наблюдается пять полос, соответствующих переходам с излучающего уровня 5D_4 на подуровни основного уровня $^7F_{6,5,4,3,2}$. Максимум люминесценции приходится на полосу, соответствующую СЧП ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $\lambda = 545$ нм). В спектре люминесценции комплекса иттербия наблюдается одна полоса, обусловленная переходом с излучающего уровня $^2F_{5/2}$ на единственный основной уровень $^2F_{7/2}$, однако ввиду искажения координационного полиэдра полоса люминесценции расщепляется с появлением двух максимумов при 980 и 1005 нм.

Приведенные в таблице 5.5 значения интенсивности люминесценции в максимумах наиболее интенсивных полос ожидаемы для пар элементов Tb – Dy и Nd – Yb, а именно, $I_{\text{люм.}}(\text{Tb}) > I_{\text{люм.}}(\text{Dy})$ и $I_{\text{люм.}}(\text{Yb}) > I_{\text{люм.}}(\text{Nd})$. Неожиданной оказалась на порядок величины более интенсивная люминесценция Sm(III) по сравнению с Eu(III). Однако следует отметить, что аналогичная картина наблюдалась в случае комплексов с 1-фенил-3-метил-4-ацилпиразол-5-оном: квантовый выход для комплекса Sm(III) оказался в 6 раз выше, чем для комплекса Eu(III) [353].

Как известно, в комплексах с одинаковыми лигандами интенсивность люминесценции диспрозия на 1-2 порядка ниже, чем тербия [352]. Исчезающе малая интенсивность излучения диспрозия в данном случае может быть обусловлена, тем, что энергия триплетного уровня лиганда близка к энергии его излучающего уровня, в результате чего возможен обратный перенос энергии от иона лантанида к лиганду [354].

Наблюдаемое расщепление полос, соответствующих сверхчувствительным переходам, как в случае неодима (869, 896 нм), так и самария (645, 652 нм), европия (613, 620 нм) и тербия (542, 545, 550 нм), свидетельствует о невысокой симметрии координационного полиэдра.

В настоящее время сформулированы некоторые общие принципы повышения эффективности люминесценции лантанидов путем минимизации безызлучательных потерь энергии возбуждения, вызванных, главным образом, высокочастотными колебаниями ОН-групп молекул воды, входящих во внутреннюю координационную сферу комплексов [355]. Энергетический зазор между ними и резонансными уровнями ионов лантанидов, излучающих в ближней ИК-области спектра, незначителен (~ 3000 – 8000 см^{-1}). Найдено, что степень тушения молекулами воды обратно пропорциональна энергетической щели между излучающим уровнем и основным состоянием, а для

ионов европия и тербия в случае СН-осцилляторов необходимо учитывать расстояние до иона металла и если оно более 3,4 Å тушения не происходит [334, 356].

Для подавления тушащего действия «ОН-осцилляторов» используют различные приемы, способствующие вытеснению их из ближайшего к иону Ln(III) окружения:

- гетеролигандное комплексообразование, позволяющее реализовать высокие значения координационных чисел ионов лантанидов при их связывании с донорными атомами дополнительных лигандов;
- проведение реакций в средах поверхностно-активных веществ, в органических и дейтерированных растворителях;
- увеличение гидрофобности основного лиганда путем его направленного молекулярного дизайна [356].

Что касается безызлучательной дезактивации энергии в ионах Ln(III), то вероятность переноса ее между различными уровнями, как известно, растет с уменьшением разности энергии между этими уровнями [357, 358], причем для каждого иона лантанида существуют свои оптимальные значения ΔE . Теоретические и экспериментальные исследования показали, что оптимальная разница для комплексов тербия ΔE ($T_1 \rightarrow {}^5D_4$) составляет $2400 \pm 300 \text{ см}^{-1}$ [334]. В то же время, при практически одинаковой энергии T_1 -уровня лиганда и излучающего уровня иона Ln(III) возможен обратный перенос энергии от лантанида к лиганду [359, 360].

Тем не менее, анализ спектров β -дикетонатных комплексов европия показал, что изменение интенсивности люминесценции невозможно объяснить только согласованностью триплетного уровня лиганда с уровнем испускания лантанида. Так, электронную систему β -дикетонатного лиганда изменяли введением заместителей с различной донорно-акцепторной способностью и пространственными характеристиками. Показано, что увеличение донорной способности лигандов, ослабление связей Eu-N, усиление связей Eu-O и введение метиленовых или оксиметиленовых мостиков, отделяющих π -электронную систему β -дикетонатного лиганда от иона Eu^{3+} , снижают интенсивность люминесценции европия [361].

Поскольку в исследованных соединениях молекулы воды и (или) этанола, входящие в координационную сферу, эффективно тушат фотолюминесценцию катионов лантанидов, представлялось интересным исследовать возможность устранения их ту-

шащего действия путем замены на 1,10-фенантролин (Phen) в качестве дополнительного лиганда.

5.3 Смешаннолигандные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном и 1,10-фенантролином [362]

Катионы Ln(III) образуют устойчивые комплексы со многими органическими лигандами. Как правило, в таких комплексах высокая координационная емкость лантанида реализуется не полностью, а свободные места в координационной сфере способны занимать молекулы воды или низкомолекулярного спирта, оказывающие тушащее действие на люминесценцию. Этот отрицательный эффект устраняют введением дополнительных лигандов, вытесняющих молекулы воды из координационной сферы иона лантанида.

Наиболее распространенными N-основаниями, используемыми для получения аддуктов с комплексами лантанидов, являются азины (пиридин, хинолин) и бисазины (бипиридил, фенантролин). В данном разделе обсуждаются результаты исследования пиразолонатных комплексов лантанидов с 1,10-фенантролином в качестве экстралиганда. Выбор 1,10-фенантролина в качестве дополнительного лиганда обусловлен тем, что при координации ионом Ln^{3+} молекулы бидентантного Phen происходит образование устойчивого хелатного цикла. Кроме того, фенантролин возгоняется практически в том же температурном интервале, что и многие β -дикетонаты РЗЭ (100-200 °С при 0,01 мм.рт.ст.) [363, 364].

Известно, что β -дикетонаты лантанидов склонны к координации азотсодержащих оснований Льюиса [365]. Характерной оказалась эта особенность и для 4-формилпиразолонатов. Исследуемые координационные соединения легко присоединяют 1,10-фенантролин с образованием соответствующих аддуктов. Фенантролин является сильным донором электронов, поэтому для получения разнолигандных комплексов с пиразолонатами Ln можно использовать любой из известных способов синтеза, например, реакцию замещения молекул воды в гидратированных 4-ацилпиразолонатах лантанидов. По данным элементного анализа взаимодействие комплексов $\text{Ln}(\text{L23})_3 \cdot n\text{Solv}$ с 1,10-фенантролином приводит образованию аддуктов состава $[\text{Ln}(\text{L23})_3 \cdot \text{Phen}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0$ или 2).

Nd(L23)₃·Phen (43).

Найдено, %: C 58,92; H 4,52.

Для C₄₅H₃₅N₈O₆Nd

вычислено, %: C 58,24; H 3,81.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1632 - $\nu(\text{CO})_{\text{экзо}}$; 1632 - $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1348 - $\nu(\text{CO})_{\text{эндо}}$.**Sm(L23)₃·Phen·2H₂O (44).**

Найдено, %: C 56,12; H 3,93.

Для C₄₅H₃₉N₈O₈Sm

вычислено, %: C 55,70; H 4,05.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1632 - $\nu(\text{CO})_{\text{экзо}}$; 1658 - $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1346 - $\nu(\text{CO})_{\text{эндо}}$.**Eu(L23)₃·Phen·2H₂O (45).**

Найдено, %: C 56,00; H 3,97.

Для C₄₅H₃₉N₈O₈Eu

вычислено, %: C 55,62; H 4,05.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 16324 - $\nu(\text{CO})_{\text{экзо}}$; 1648 - $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1342 - $\nu(\text{CO})_{\text{эндо}}$.**Gd(L23)₃·Phen·2H₂O (46).**

Найдено, %: C 55,29; H 3,68.

Для C₄₅H₃₉N₈O₈Gd

вычислено, %: C 55,31; H 4,02.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1632 - $\nu(\text{CO})_{\text{экзо}}$; 1660 - $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1346 - $\nu(\text{CO})_{\text{эндо}}$.**Tb(L23)₃·Phen·2H₂O (47).**

Найдено, %: C 55,77; H 3,84.

Для C₄₅H₃₉N₈O₈Tb

вычислено, %: C 55,22; H 4,02.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1634 - $\nu(\text{CO})_{\text{экзо}}$; 1662 - $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1348 - $\nu(\text{CO})_{\text{эндо}}$.**Dy(L23)₃·Phen·2H₂O (48).**

Найдено, %: C 55,56; H 4,49.

Для C₄₅H₃₉N₈O₈Dy

вычислено, %: C 55,02; H 4,00.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1634 - $\nu(\text{CO})_{\text{экзо}}$; 1662 - $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1348 - $\nu(\text{CO})_{\text{эндо}}$.**YbL(23)₃·Phen (49).**

Найдено, %: C 56,98; H 4,45.

Для C₄₅H₃₉N₈O₈Yb

вычислено, %: C 56,49; H 3,69.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1634 - $\nu(\text{CO})_{\text{экзо}}$; 1664 - $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1348 - $\nu(\text{CO})_{\text{эндо}}$.

Вытеснение молекул воды во внешнюю сферу подтверждается данными термогравиметрического исследования (таблица 5.4). Процесс дегидратации соединений **44-48** протекает в широком диапазоне температур (70-200 °C), разделен на этапы и не сопровождается значительными эффектами на кривой ДТА. При нагревании выше 200 °C начинается термоокислительная деструкции органических лигандов, переходящая в процесс выгорания органического остатка, который

сопровождается мощным экзотермическим эффектом с серией максимумов на кривой ДТА в области 500-650 °С и заканчивается при температуре порядка 650-750 °С. Типичная термогравиграмма соединений данной группы представлена на рисунке 5.9.

Сравнение ИК-спектров фенантролиновых комплексов **43-49** указывает на их однотипность. В качестве примера на рисунке 5.10 приведен ИК-спектр комплекса $\text{EuL}_3\cdot\text{Phen}$ в сопоставлении со спектром свободного пиразолона. Широкий пик с максимумом в диапазоне 3416-3442 см^{-1} соответствует валентным колебаниям молекул воды. Характерные частоты валентных колебаний экзоциклической и эндоциклической СО-группы аддуктов **43-49** практически одинаковы и лежат в интервалах 1632-1634 см^{-1} и 1344-1348 см^{-1} соответственно.

Для объективного установления строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ монокристаллов, полученных перекристаллизацией комплекса **47** из метанола. При этом комплекс теряет кристаллизационную воду, образуя соединение состава $\text{Tb}(\text{L23})_3\cdot\text{Phen}$ (**47a**).

Установлено, что в исследуемом соединении катион тербия(III) связан с тремя депротонированными остатками 4-формил-5-пиразолона за счет координации атомов кислорода карбонильной и депротонированной гидроксильной группы лиганда и с двумя атомами азота молекулы фенантролина. В элементарной ячейке расположены две кристаллографически независимые молекулы, отличающиеся степенью изогнутости хелатных циклов. Общий вид одной комплексной молекулы и основные длины связей в ней представлены на рисунке 5.11.

Таблица 5.4

Данные термогравиметрического анализа комплексов **[Ln(L23)₃·Phen]·nH₂O**.

Соединение (№)	Интервал температур по ТГ, °С	Потеря массы, Δm %	Экстремум на кривой ДТА, °С
Nd(L23)₃·Phen (43)	220-780	83	550-600 (+)
Sm(L23)₃·Phen· 2H₂O (44)	80-140	4	100(-)
	140-250	9	175(-)
	250-370	19	330(-)
	370-650	81	550 (+)
Eu(L23)₃·Phen·2H₂O (45)	80-115	4	100 (-)
	115-240	9	180(-)
	240-350	20	325(-)
	350-700	82	550-600 (+)
Gd(L23)₃·Phen·H₂O (46)	70-130	4.5	100(-)
	130-250	10	200(-)
	250-380	22	340(-)
	380-750	82	550 (+)
Tb(L23)₃·Phen·2H₂O (47)	70-130	4	100(-)
	130-280	9	210(-)
	280-340	19	330(-)
	340-730	81	550-650 (+)
Dy(L23)₃·Phen·2H₂O (48)	80-120	3	100(-)
	120-250	10	200(-)
	250-360	20	340(-)
	360-700	80	550-600 (+)
Yb(L23)₃·Phen (49)	230-360	20	320(-)
	320-700	80	550 (+)

*) (-) – эндотермический эффект; (+) – экзотермический эффект

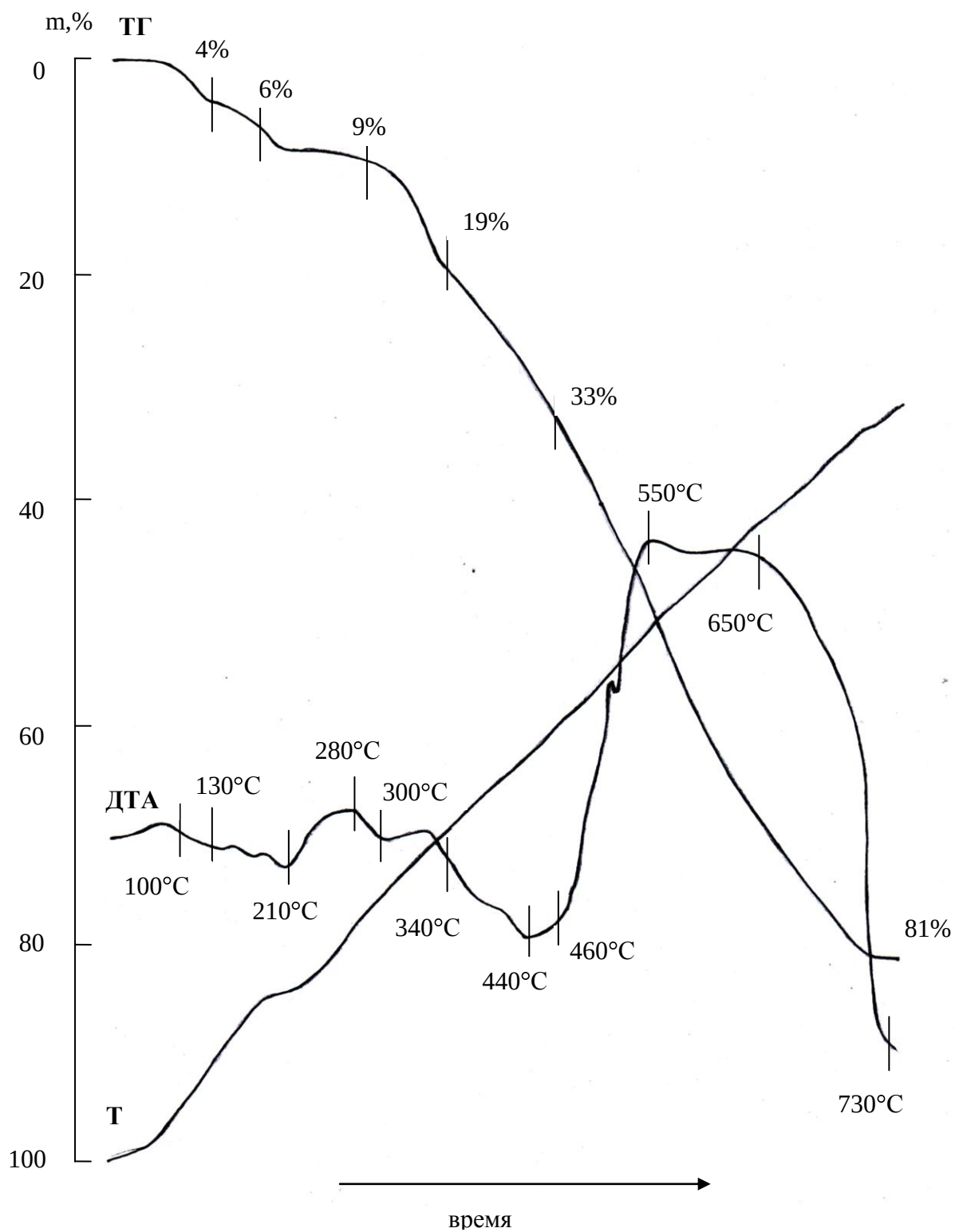


Рисунок 5.9 Термогравиграмма комплекса 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолоната тербия с фенантролином (соединение 47).

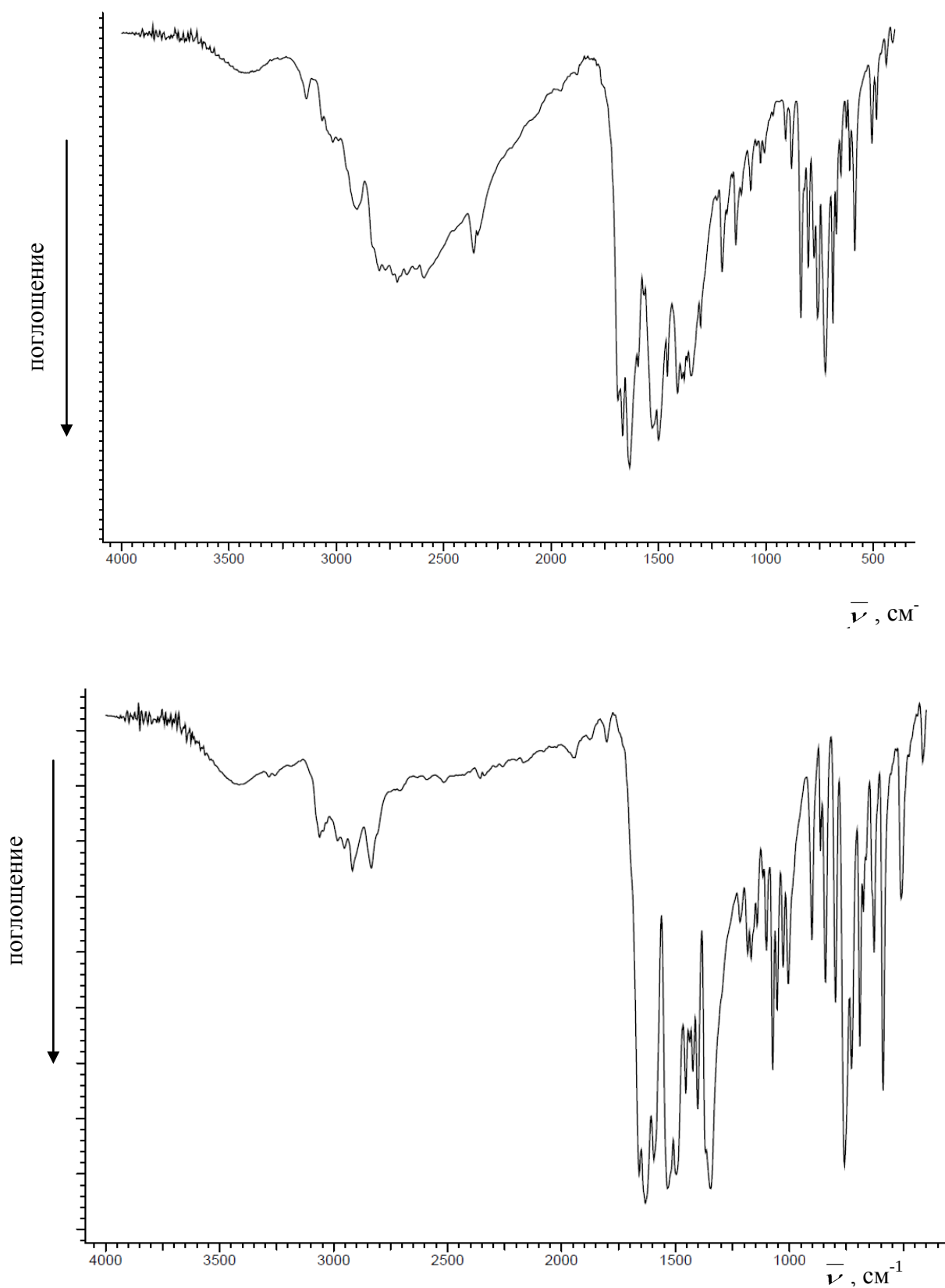


Рисунок 5.10 ИК-спектры **HL23** (вверху) и **Eu(L23)₃·Phen·2H₂O** (внизу).

Длины связей тербий–кислород лежат в довольно широком диапазоне 2,300–2,445 Å и находятся на верхней границе интервала значений, характерных для моноядерных фенолятов лантанидов (2,00–2,60 Å) [61]. Длины связей тербий–азот лежат в более узком диапазоне 2,552–2,584 Å. Длины связей углерод–кислород лежат в диапазоне 1,242–1,259 Å (формильный кислород) и 1,253–1,274 Å (гидроксильный кислород) и практически не различаются как в пределах хелатных циклов одной молекулы, так и в неэквивалентных молекулах. Это свидетельствует о выравнивании связей углерод–кислород и высокой степени делокализации электронной плотности в хелатных циклах, характерной для β-дикетонатов металлов. Длины связей и валентные углы в пределах органических лигандов близки к своим обычным значениям [267].

В настоящее время общепринятый механизм люминесценции комплексов лантанидов включает стадию переноса энергии возбуждения с триплетного уровня основного лиганда на излучающий уровень катиона лантанида. В разнолигандных комплексах возможен дополнительный перенос энергии возбуждения от основного лиганда к лиганду-сенситизатору, выполняющему роль дополнительной фотоантенны, и далее к иону лантанида [334].

Как уже отмечалось, для осуществления эффективного переноса энергии разница между триплетным уровнем органического лиганда и резонансным 5D_0 уровнем иона европия(III) должна лежать в интервале от 2500 до 3500 см^{-1} , а для тербия (III) $\Delta E(T_1 - ^5D_4) = 2500\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ [334, 366]. По-видимому, в синтезированных комплексах реализуется эффективный перенос энергии возбуждения от пиразолонат-аниона на молекулу фенантролина, триплетный уровень которого (20650 см^{-1}) [364] расположен ниже экспериментально найденных значений синглетного ($E(S_1) = 24150 \text{ см}^{-1}$) и триплетного ($E(T_1) = 20700 \text{ см}^{-1}$) уровней основного лиганда.

В таблице 5.5 приведены значения интенсивности люминесценции полос Ln(III), соответствующих их СЧП, для твердых трис-хелатов и разнолигандных комплексов, включающих Phen. Анализ относительной интенсивности излучения показывает, что замена молекул растворителя на Phen по-разному влияет на интенсивность свечения комплексов. Наибольшее усиление люминесценции достигается в случае комплексов Tb(III) и Eu(III) – элементов, характеризующихся наибольшим энергетическим зазором между возбужденным уровнем и подуровнями основного уровня. Интенсивность их люминесценции в разнолигандных комплексах с Phen по

сравнению с трис-хелатами возрастает более чем на порядок. В случае сопутствующих им элементов – Dy(III) и Sm(III) - возрастание люминесценции меньше, как и следовало ожидать по аналогии с изученными ранее комплексными соединениями.

Что касается ИК-люминесценции Nd(III) и Yb(III), то в комплексах с исследуемым лигандом интенсивность их излучения существенно ниже, чем с Ln(III), излучающими в видимой области спектра.

Таблица 5.5

Интенсивность люминесценции в максимумах полос твердых комплексов лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном в отсутствии и в присутствии 1,10-фенантролина.

Комплекс	$\lambda_{\text{макс.}}, \text{ нм}$	$I_{\text{люм.}}, \text{ отн. ед.}^*$
NdL23₃·4H₂O (36)	869, 896 , 1060	1
NdL23₃·Phen (43)		7
SmL23₃·2H₂O (37)	645	35
SmL23₃·Phen·2H₂O (44)		70
EuL23₃·2H₂O (38)	613	7
EuL23₃·Phen·2H₂O (45)		107
TbL23₃·2H₂O (40)	546	14
TbL23₃·Phen·2H₂O (47)		238
DyL23₃·2H₂O (41)	577	5
DyL23₃·Phen·2H₂O (48)		16
YbL23₃·C₂H₅OH·H₂O (42)	980, 1005	21
YbL23₃·Phen (49)		52

*) Интенсивность люминесценции приведена к одинаковым условиям эксперимента (ширина раскрытия щелей спектрометра 0,1-0,1).

5.4 Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формил-5-гидроксипиразолом [367 - 369]

В предыдущих разделах было показано, что катионы лантанидов образуют прочные координационные соединения с 3-метил-1-фенил-4-формил-5-пиразолоном состава $\text{Ln}(\text{L23})_3 \cdot n\text{Solv}$ ($\text{Solv} = \text{H}_2\text{O}, \text{EtOH}$). Однако молекулы воды и этанола, доставляющие координационную сферу до характерных для лантанидов высоких координационных чисел тушат люминесценцию иона лантанида за счет переноса энергии возбуждения на их колебательные уровни. Вытеснение ОН-осцилляторов из координационной сферы при взаимодействии с 1,10-фенантролином приводит к заметному, но все-таки не очень значительному увеличению светимости. В связи с этим представлялось интересным установить, каким образом скажется на интенсивности люминесценции ионов лантанидов устранение тушащего действия молекул растворителя за счет образования анионных тетраakis-комплексов с координационно насыщенным центральным атомом. С этой целью нами были синтезированы и изучены анионные комплексы неодима(III), самария(III), европия(III) и тербия(III) с депротонированной енольной формой 3-метил-1-фенил-4-формил-5-пиразолона. В качестве противоионов, компенсирующих отрицательный заряд комплекса, использованы катионы натрия, тетрабутиламмония и гидроксония. По данным элементного и термогравиметрического анализа состав полученных комплексов отвечает формулам $\text{Na}[\text{LnL23}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{NBu}_4][\text{LnL23}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{H}_3\text{O}][\text{LnL23}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Na}[\text{NdL23}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (50). Найдено, %: С 51,55; Н 4,03.

Для $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Nd}$ вычислено, %: С 51,76; Н 4,34.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}, \text{cm}^{-1}$): 1632 - $\nu(\text{CO})_{\text{экзо}}$; 1642 - $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1352 - $\nu(\text{CO})_{\text{эндо}}$.

$\text{Na}[\text{SmL23}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (51). Найдено, %: С 51,71; Н 3,87.

Для $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Sm}$ вычислено, %: С 51,45; Н 4,30.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}, \text{cm}^{-1}$): 1634 - $\nu(\text{CO})_{\text{экзо}}$; 1642 - $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1352 - $\nu(\text{CO})_{\text{эндо}}$.

$\text{Na}[\text{EuL23}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (52). Найдено, %: С 51,94; Н 4,36.

Для $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Eu}$ вычислено, %: С 51,37; Н 4,31.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}, \text{cm}^{-1}$): 1634 - $\nu(\text{CO})_{\text{экзо}}$; 1642 - $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1352 - $\nu(\text{CO})_{\text{эндо}}$.

- Na[TbL23₄]·4H₂O (53).** Найдено, %: С 51,11; Н 4,64.
 Для C₄₄H₄₄N₈O₁₂Tb вычислено, %: С 51,02; Н 4,28.
 ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1634 - $\nu(\text{CO})_{\text{экзо}}$; 1642 - $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1352 - $\nu(\text{CO})_{\text{эндо}}$.
- [NBu₄][NdL23₄]·2H₂O (54).** Найдено, %: С 58,96; Н 6,01.
 Для C₆₀H₇₆N₉O₁₀Nd вычислено, %: С 58,70; Н 6,24.
 ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1638 - $\nu(\text{CO})_{\text{экзо}}$; 1642 - $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1350 - $\nu(\text{CO})_{\text{эндо}}$.
- [NBu₄][SmL23₄]·2H₂O (55).** Найдено, %: С 57,97; Н 6,07.
 Для C₆₀H₇₆N₉O₁₀Sm вычислено, %: С 58,44; Н 6,21.
 ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1638 - $\nu(\text{CO})_{\text{экзо}}$; 1642 - $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1350 - $\nu(\text{CO})_{\text{эндо}}$.
- [NBu₄][EuL23₄]·2H₂O (56).** Найдено, %: С 57,33; Н 5,78.
 Для C₆₀H₇₆N₉O₁₀Eu вычислено, %: С 58,37; Н 6,20.
 ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1640 - $\nu(\text{CO})_{\text{экзо}}$; 1642 - $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1350 - $\nu(\text{CO})_{\text{эндо}}$.
- [NBu₄][TbL23₄]·2H₂O (57).** Найдено, %: С 57,62; Н 5,76.
 Для C₆₀H₇₆N₉O₁₀Tb вычислено, %: С 58,04; Н 6,17.
 ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1634 - $\nu(\text{CO})_{\text{экзо}}$; 1662 - $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1354 - $\nu(\text{CO})_{\text{эндо}}$.
- [H₃O][NdL23₄]·2H₂O (58).** Найдено, %: С 52,63; Н 4,32.
 Для C₄₄H₄₃N₈O₁₁Nd вычислено, %: С 53,03; Н 4,65.
 ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1633 - $\nu(\text{CO})_{\text{экзо}}$; 1364, 1353 - $\nu(\text{CO})_{\text{эндо}}$.
- [H₃O][SmL23₄]·3H₂O (59).** Найдено, %: С 51,40; Н 4,41.
 Для C₄₄H₄₅N₈O₁₂Sm вычислено, %: С 51,70; Н 4,51.
 ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1634 - $\nu(\text{CO})_{\text{экзо}}$; 1366, 1355 - $\nu(\text{CO})_{\text{эндо}}$.
- [H₃O][EuL23₄]·H₂O (60).** Найдено, %: С 53,18; Н 4,16.
 Для C₄₄H₄₁N₈O₁₀Eu вычислено, %: С 53,04; Н 4,57.
 ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1635 - $\nu(\text{CO})_{\text{экзо}}$; 1366, 1354 - $\nu(\text{CO})_{\text{эндо}}$.
- [H₃O][TbL23₄]·H₂O (61).** Найдено, %: С 52,81; Н 4,13.
 Для C₄₄H₄₁N₈O₁₀Tb вычислено, %: С 52,65; Н 4,24.
 ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1635 - $\nu(\text{CO})_{\text{экзо}}$; 1367, 1353 - $\nu(\text{CO})_{\text{эндо}}$.

Об образовании комплексов можно судить по появлению в ИК-спектрах интенсивной полосы с максимумом поглощения в области 1355–1350 см⁻¹. При этом замет-

но усиливается интенсивность поглощения полосы с максимумом при 1635 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями двойной связи углерод-азот.

Валентные колебания молекул воды, входящих в состав комплексов проявляются в виде двух интенсивных широких полос с максимумами поглощения при $3340 - 3310$ и $3250 - 3240\text{ см}^{-1}$, отвечающих асимметричным и симметричным валентным колебаниям ОН-связей. В ИК спектрах комплексов 41-48 области $2960 - 2825\text{ см}^{-1}$ наблюдается серия узких интенсивных полос валентных колебаний связей С-Н бутильных радикалов (рисунок 5.12).

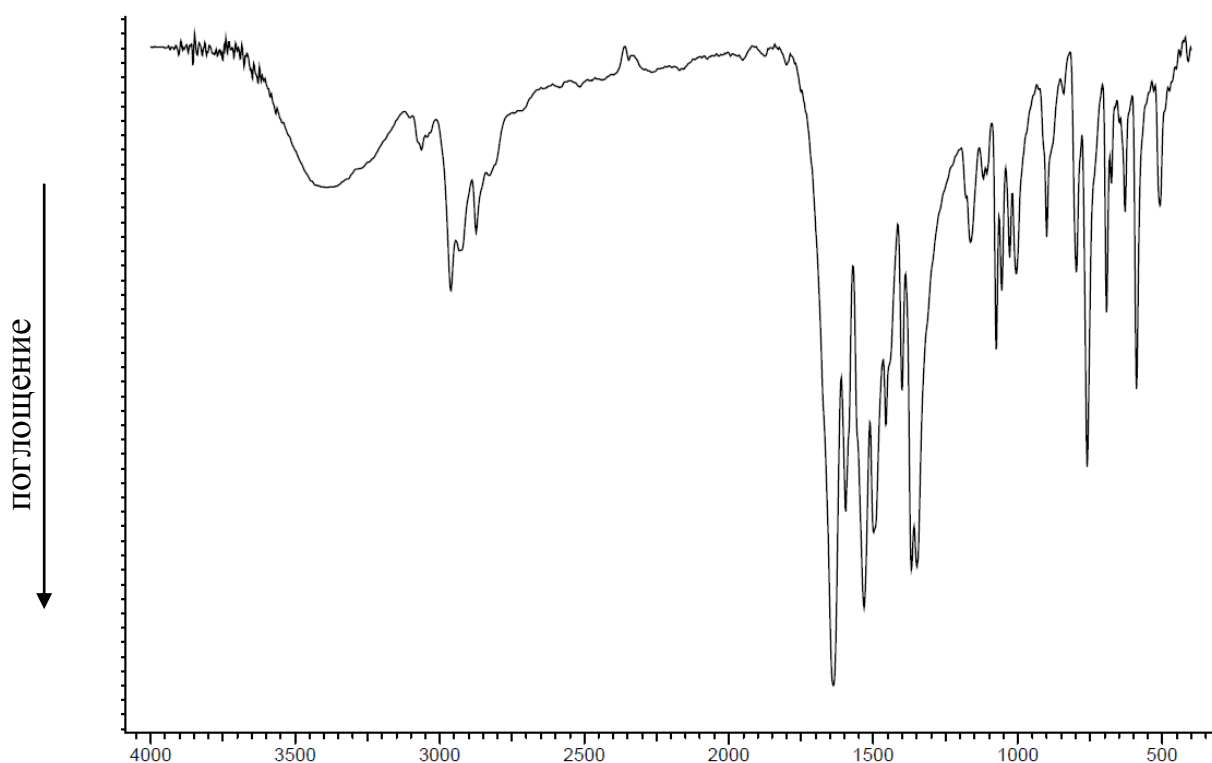


Рисунок 5.12 ИК-спектр комплекса $[\text{NBu}_4][\text{SmL}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (соединение 55).

Данные термогравиметрического анализа показывают, что десольватация комплексов **45-48** происходит в диапазоне $60-210\text{ °C}$ и сопровождается эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 180 °C . Кроме этого, при $210 - 240\text{ °C}$ на кривой ТГА наблюдается еще один эндоэффект, не сопровождающийся изменением массы и отвечающий процессу плавления образца. Повышение температуры до $280-300\text{ °C}$ приводит к термоокислительной деструкции лиганда. Процесс сопровождается экзотермическим эффектом с максимумом на кривой ДТА при $470-480\text{ °C}$ и переходит в процесс выгорания органического остатка. Последний сопровождается мощным экзотермическим эффектом с серией максимумов на кривой ДТА в области $520-640$

°С. Заканчивается процесс термического разложения образца при температуре 680–710 °С. Вода, входящая в состав соединений **50-63**, удаляется при 50–180 °С. Процесс не сопровождается заметными термическими эффектами. Дальнейшее повышение температуры приводит к быстрой потере ~ 20% массы. При температуре порядка 270 °С скорость потери массы заметно уменьшается и на кривой ДТА наблюдается мощный экзотермический эффект с серий максимумов в диапазоне 460–600 °С. Завершается процесс разложения вещества при температуре порядка 700 °С.

Для объективного установления строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ монокристаллов, полученных перекристаллизацией комплексов **52**, **56** и **57** из метанола. При этом комплекс **52** частично, а комплексы **56** и **57** полностью теряют кристаллизационную воду, образуя соединения состава **Na[EuL₄]·2H₂O (52a)**, **[NBu₄][EuL₄] (56a)** и **[NBu₄][TbL₄] (57a)**. Исследуемые соединения содержат комплексные анионы, в которых катионы европия(III) или тербия(III) связаны с четырьмя депротонированными остатками енольной формы 4-формил-5-пиразолона, хелатирующими центральный атом атомами кислорода карбонильной и депротонированной гидроксильной группы. Общий вид комплексного аниона представлен на рисунке 5.13, основные длины связей приведены в таблице 5.6. Геометрия координационного полиэдра соответствует слегка искаженной квадратной антипризме. Хелатные циклы во всех исследованных соединениях практически плоские, отклонения центрального атома от плоскости, образованной хелатофорной группой, не превышает 0,02 Å.

Хелатирующие лиганды структурно эквивалентны. Длины связей лантаноид-кислород в изученных соединениях заметно отличаются. Так связи лантанид-кислород депротонированной гидроксильной группы (2,353–2,372 Å) несколько короче связей лантаноид-кислород карбоксильной группы (2,414–2,467 Å), что может свидетельствовать о преимущественной локализации электронной плотности на атомах кислорода депротонированных гидроксильных групп. При этом переход от комплексов европия к комплексу тербия сопровождается закономерным укорачиванием связей лантанид-кислород вследствие f-сжатия. Длины связей углерод-кислород находятся в достаточно узком диапазоне 1,241–1,267 Å, что свидетельствует о фактическом выравнивании формально одинарных и двойных связей и высокой степени де-

локализации, характерной для β -дикетонатов металлов. Геометрические параметры остальной части органических лигандов близки к обычным величинам [267].

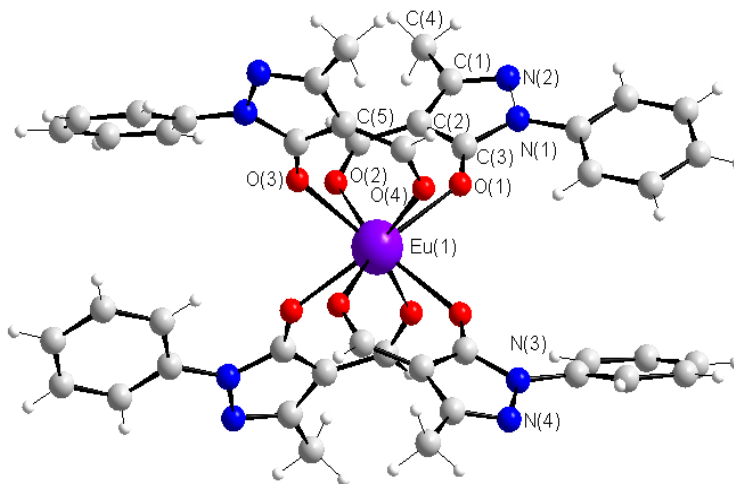


Рисунок 5.13 Общий вид и нумерация атомов для аниона $[\text{EuL234}]^-$ в кристаллических структурах **56a** и **57a**.

Таблица 5.6

Некоторые длины связей в комплексах **52a**, **56a** и **57a**.

Связь	Соединение		
	52a	56a	57a
<i>Ln-O1</i>	2,366(3)	2,373(4)	2,353(6)
<i>Ln-O1ⁱ</i>	2,366(3)	2,372(4)	2,353(6)
<i>Ln-O2</i>	2,467(4)	2,462(5)	2,422(7)
<i>Ln-O2ⁱ</i>	2,467(4)	2,462(5)	2,422(7)
<i>Ln-O3</i>	2,366(3)	2,374(4)	2,350(6)
<i>Ln-O3ⁱ</i>	2,366(3)	2,374(4)	2,350(6)
<i>Ln-O4</i>	2,467(4)	2,444(5)	2,414(7)
<i>Ln-O4ⁱ</i>	2,467(4)	2,444(5)	2,414(7)
<i>O1-C3</i>	1,257(5)	1,262 (8)	1,267(10)
<i>O2-C5</i>	1,241(5)	1,241 (8)	1,244(11)
<i>O3-C14</i>	1,257(5)	1,267 (8)	1,263(10)
<i>O4-C16</i>	1,241(5)	1,244 (8)	1,247(11)

Преобразования симметрии, необходимые для генерации эквивалентных атомов:

$-x, -y, -z$.

Катионы натрия в комплексе $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})][\text{EuL234}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ разупорядочены по двум позициям и сближены с атомом кислорода молекулы воды, разупорядоченной по че-

тырем позициям (Na(1)...O(5) 2,817 Å), а также двумя атомами азота пиразольных гетероциклов (Na(1)...N(2) 2,870 Å), что приводит к объединению комплексных анионов с образованием двух взаимопроникающих полимерных каркасных структур. Вторая молекула занимает внешнесферное положение и также разупорядочена по четырём позициям.

Кристаллическая структура комплексов **56a** и **57a** построена из дискретных комплексных анионов и катионов тетрабутиламмония. Последние имеют локальную симметрию C_2 и сильно разупорядоченные углеводородные радикалы.

Интересным классом анионных тетраakis-комплексов лантанидов с β-дикетонами являются анионные комплексы с катионом гидроксония в виде противоиона. Впервые соединения данного типа были структурно охарактеризованы только в 2003 году [370]. Методом элементного и термогравиметрического анализа установлено, что взаимодействие нитратов или хлоридов Ln^{3+} с 1-фенил-3-метил-4-формилпиразол-5-оном и щелочью в молярном соотношении 1 : 4 : 3 приводит к образованию комплексов состава $[H_3O][LnL_4] \cdot nH_2O$ (соединения **58-61**).

Дегидратация комплексов **58-61** происходит в диапазоне 100-200 °C и сопровождается сильным эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 170 °C. Кроме того, на кривой ТГА при 210-260 °C наблюдается еще один эндоэффект, который не сопровождается изменением массы и, по-видимому, связан с плавлением образца. Повышение температуры до 280-300 °C приводит к термоокислительной деструкции лиганда и сопровождается серией незначительных экзотермических эффектов. Вслед за разложением комплекса следует процесс выгорания органического остатка, который сопровождается серией широких экзотермических эффектов с максимумом на кривой ДТА при 540–600 °C и заканчивается разложением образца при температуре 700–720 °C.

Образование комплексов **49-52** сопровождается исчезновением в ИК-спектрах полос с максимумами поглощения в области 1690 и 1668 cm^{-1} , отвечающих валентным колебаниям альдегидной группы различных молекулярных форм 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она, и усиление интенсивности поглощения полосы с максимумом при 1633-1635 cm^{-1} , соответствующей валентным колебаниями двойной связи углерод-азот. Валентные колебания экзоциклической и эндоциклической СО-группы комплексов **58-61** лежат в интервалах 1633-1635 cm^{-1} и 1364-1367 cm^{-1} соответственно.

Валентные колебания молекул воды проявляются в виде широкой полосы с максимумом в области 3342-3429 и 3229 - 3266 см^{-1} .

Для объективного установления строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ монокристаллов, полученных перекристаллизацией комплексов **59** и **60** из метанола. При этом комплекс **59** частично теряет кристаллизационную воду, образуя соединение состава $[\text{H}_3\text{O}][\text{SmL23}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**59a**), изоструктурное комплексу **60**. Установлено, что координационные полиэдры катионов самария и европия имеют геометрию слегка искаженной квадратной антипризмы, центральный атом которой связан с четырьмя депротонированными остатками лиганда, хелатирующими центральный атом атомами кислорода карбонильной и депротонированной гидроксильной группы (рисунок 5.14). Хелатные циклы практически плоские; отклонения Sm^{+3} от плоскости, образованной хелатофорной группой, не превышают 0,014 Å, отклонения катиона европия от среднеквадратичной плоскости не превышает ошибку определения (0,006 Å).

Длины связей катионов самария и эндо- и экзоциклических атомов кислорода заметно отличаются (2,378 и 2,464 Å соответственно), что свидетельствует о преимущественной локализации электронной плотности на атомах кислорода депротонированных гидроксильных групп. Длины связей катиона европия с атомами кислорода имеют близкие значения (2,381 и 2,445 Å. В то же время сравнение длин связей углерод-кислород (C(1)-O(1) 1,271, 1,254 и C(2)-O(4) 1,234, 1,242 Å соответственно) свидетельствует о высокой степени делокализации двойных связей в пределах хелатного цикла, характерной для β-дикетонатов металлов (таблица 5.7). Геометрические параметры остальной части органических лигандов близки к обычным величинам [267].

Две молекулы воды находятся во внешней сфере и разупорядочены по четырем позициям. Во всех позициях молекулы воды связаны водородными связями с атомом азота пиразольных гетероциклов (O(3)...N(2), 2,71 Å для **59a** и 2,70 Å для **60**). Локализовать катион водорода не удалось. По-видимому он разупорядочен и связан с атомами кислорода молекул воды во всех четырех позициях.

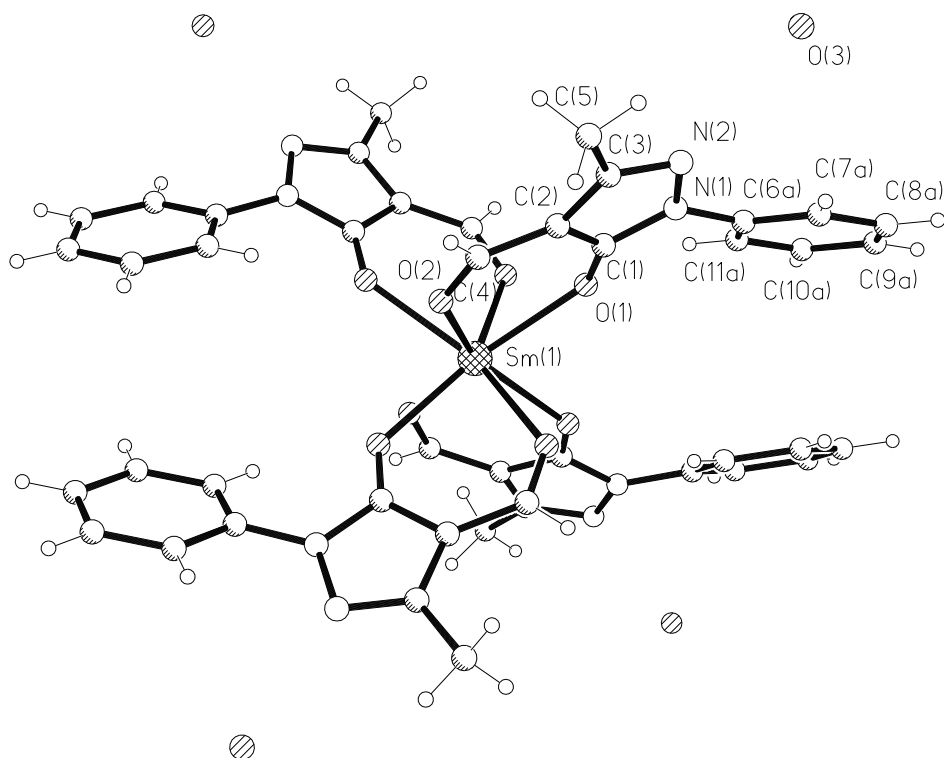


Рисунок 5.14. Структура комплекса $[\text{H}_3\text{O}][\text{SmL234}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (соединение **59a**).

Показаны позиции двух разупорядоченных молекул воды.

Таблица 5.7

Наиболее важные длины связей в структуре комплексов **59a** и **60**.

Связь	Длина связи, Å	
	Sm	Eu
Ln-O(1)	2,378(5)	2.381(4)
Ln-O(2)	2,464(5)	2,445(5)
N(1)-C(1)	1,362(9)	1,364(8)
N(1)-N(2)	1,422(8)	1,422(7)
N(2)-C(3)	1,310(8)	1,328(7)
O(1)-C(1)	1,271(8)	1,254(7)
O(2)-C(4)	1,234(8)	1,242(7)
C(1)-C(2)	1,414(8)	1,421(7)
C(2)-C(4)	1,416(9)	1,415(8)
C(2)-C(3)	1,413(8)	1,392(7)

Как уже отмечалось, люминесценция ионов Ln(III) в координационных соединениях обусловлена внутримолекулярным переносом энергии возбуждения от лиганда к иону лантанида. Это возможно в том случае, когда энергия триплетного уровня лиганда выше энергии возбужденного уровня лантанида (рисунок 5.15).

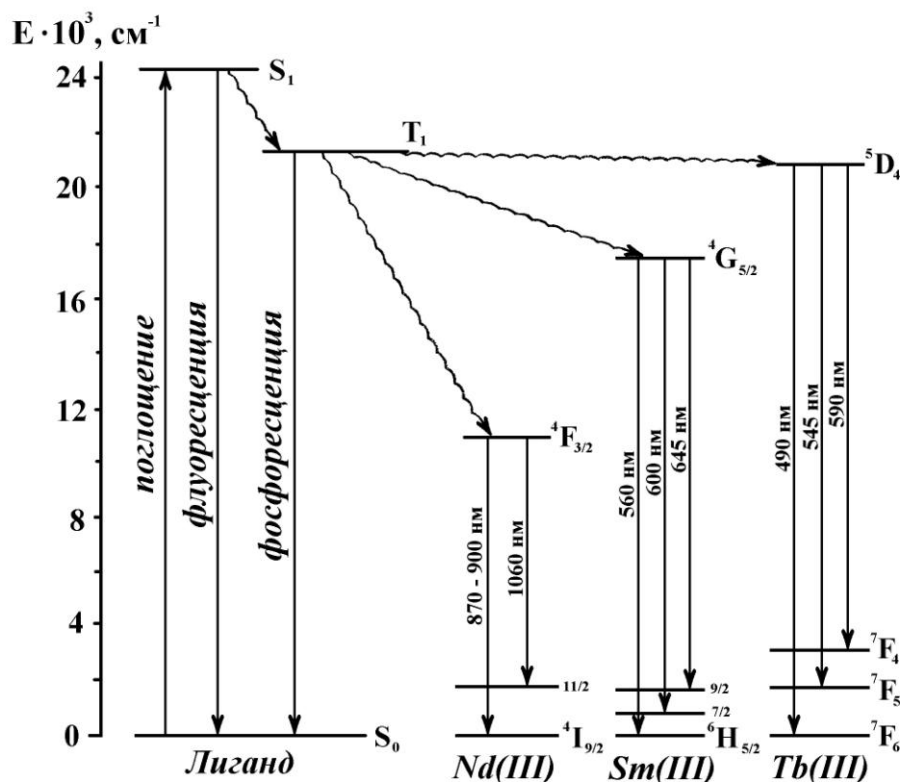


Рисунок 5.15. Схема переноса энергии от лиганда к ионам Ln³⁺.

В спектрах диффузного отражения исследуемых комплексов наблюдается довольно узкая интенсивная полоса поглощения лиганда с максимумом в области 300 нм. Спектры возбуждения комплексов содержат широкую полосу поглощения в области 275–375 нм (рисунок 5.16). Экспериментально найденные значения синглетного (ES_1) и триплетного (ET_1) уровней энергии 3-метил-4-формил-1-фенилпиразола-5-онат аниона составляют 24150 и 20700 см^{-1} соответственно. Высокое значение ET_1 обеспечивает эффективный перенос энергии от пиразолонового лиганда на резонансные уровни тербия ($E(^5D_4) = 20430 \text{ см}^{-1}$) и самария ($E(^4G_{5/2}) = 17920 \text{ см}^{-1}$). Резонансный уровень катиона европия (III) расположен несколько ниже ($E(^5D_0) = 17250 \text{ см}^{-1}$), еще ниже располагается излучающий уровень катиона неодима ($E(^4F_{3/2}) = 11500 \text{ см}^{-1}$).

а)

б)

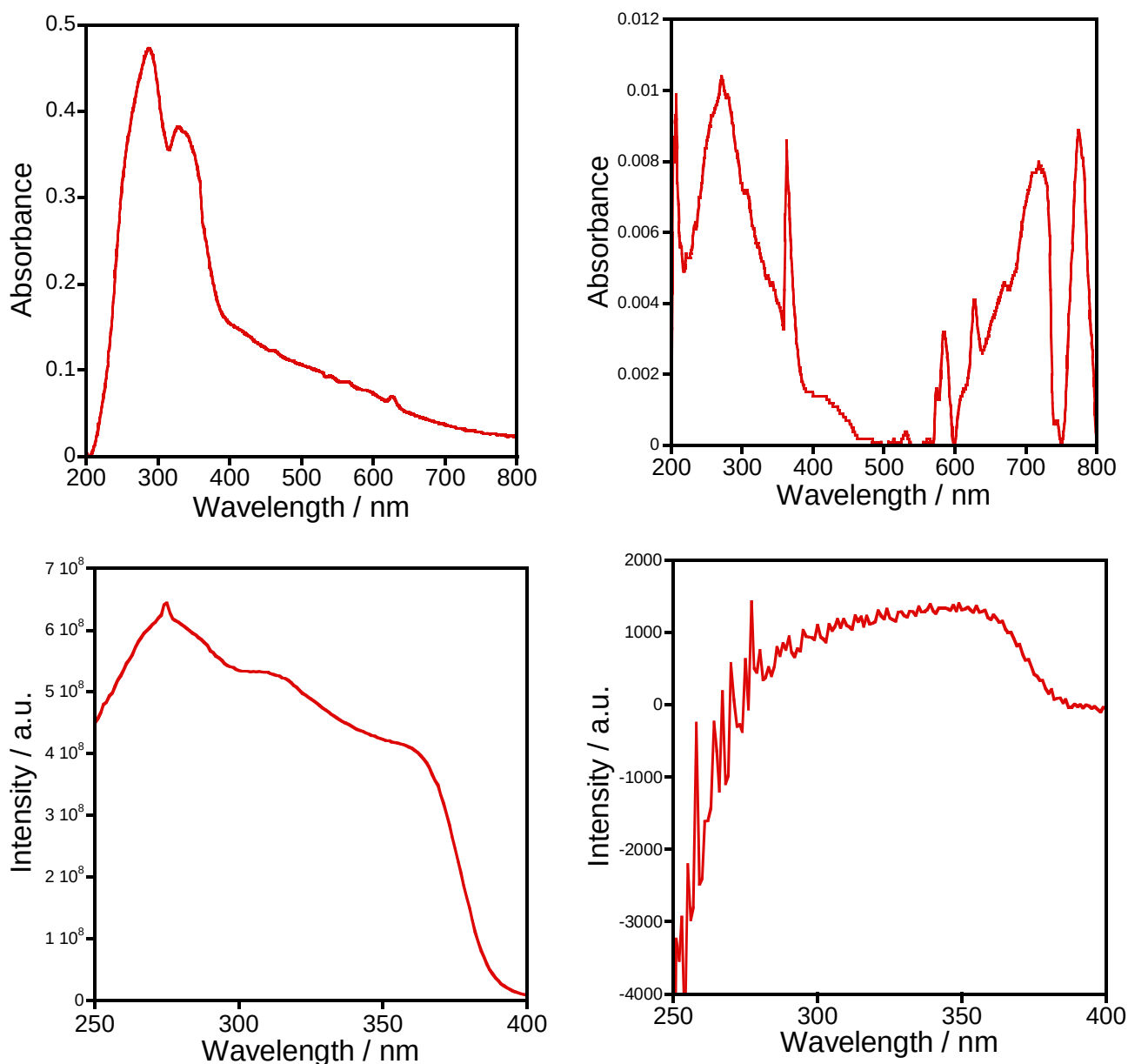


Рисунок 5.16. Спектры диффузного отражения (вверху) и возбуждения (внизу) комплексов тербия (а) и неодима (б).

Спектры люминесценции комплексов 58-61 представляют собой типичные для трехвалентных ионов лантанидов набор полос (рисунок 5.17). В случае комплексов 59, 60 наибольшей интенсивностью характеризуются полосы, соответствующие сверхчувствительным переходам (СЧП) с максимумами при 645 нм для самария (переход $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$) и 613 нм для европия (переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), при этом интенсивность магнитнодипольного $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ перехода для соединения 60 сопоставима с интенсивностью электродипольного перехода $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$.

При сопоставлении интенсивности люминесценции (табл. 5.13) спектров комплексов **53** и **56** видно, что замена катиона тетрабутиламмония на катион натрия приводит не только к усилению люминесценции, но и дополнительному расщеплению полос, соответствующих переходам с излучающего уровня 5D_4 на подуровни основного уровня 7F_5 и 7F_4 . Это может свидетельствовать о большем искажении координационного полиэдра. Максимум люминесценции приходится на полосу, соответствующую СЧП ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $\lambda = 546$ нм).

Как и следовало ожидать, люминесценция комплекса Nd(III) в ближней ИК-области оказалась гораздо слабее, по сравнению с излучением комплексов Sm(III) и Tb(III) в видимом диапазоне спектра. Комплекс Eu(III), синтезированный в аналогичных условиях и изоструктурный комплексу самария, практически не показывает ожидаемого красного свечения (таблица 5.8).

Таблица 5.8

Параметры люминесценции анионных комплексов лантанидов с
3-метил-1-фенил-4-формил-5-пиразолоном (соединения **50-57**)

Соединение	Лантанид	$\lambda_{\text{макс.}}, \text{ нм}$	$I_{\text{люм.}}, \text{ отн. ед.}^*$	Цвет свечения
50	Неодим	1060	7,5	—
54			6	
51	Самарий	645	1050	Оранжевый
55			1035	
52	Европий	613	167	Красный
56			20	
53	Тербий	546	39900	Зеленый
57			30275	

*) Условия регистрации $I_{\text{люм.}}$ идентичные

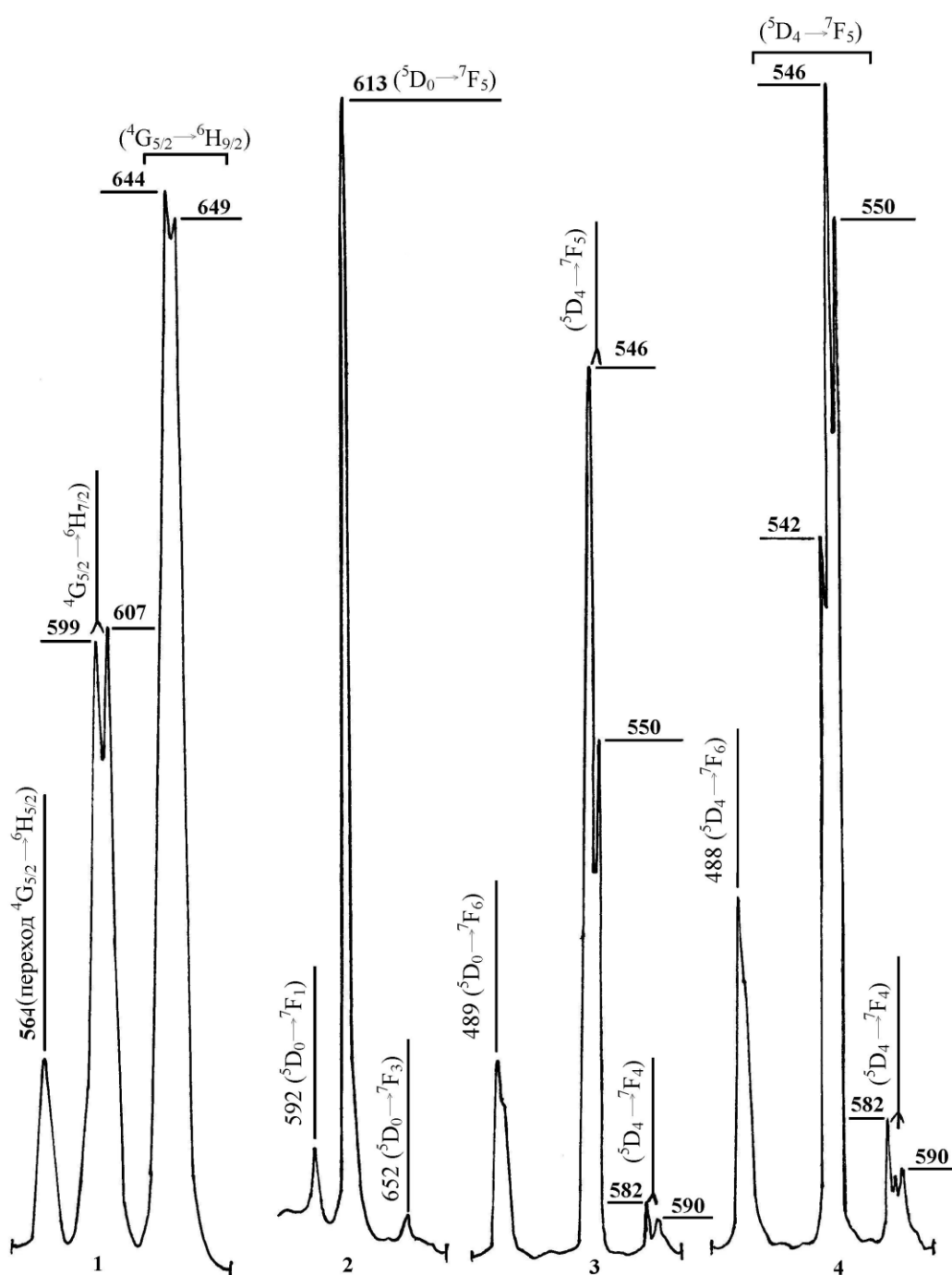


Рисунок 5.17. Спектры люминесценции комплексов: 1 – Sm (соединение 51), 2 – Eu (соединение 52), 3 – Tb (соединение 53) и 4 – Tb (соединение 57). Регистрация спектров проведена при разном раскрытии щелей спектрометра.

Характерная узкополосная люминесценция наблюдается и для комплексов 58-63 (таблица 5.9). Так, спектр неодима содержит две полосы с максимумами при 872, 896 и 1060 нм, соответствующие переходам с излучающего уровня $^4F_{3/2}$ на подуровни основного уровня $^4I_{9/2}$ и $^4I_{11/2}$ соответственно. В видимой области спектра люминесценции иона самария (соединение 59) наблюдаются три полосы с максимумами при длинах волн 560, 605 и 645 нм, соответствующие переходам $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^6H_{7/2}$ и $^6H_{9/2}$. В спектре комплекса 63 наблюдается пять полос, соответствующих переходам с излучающего уровня 5D_4 на подуровни основного уровня $^7F_{6,5,4,3,2}$ ($\lambda = 489, 546, 590, 621, 650$ нм). Во всех случаях наблюдается дополнительное расщепление полос сверхчувствительных переходов (СЧП): $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ Nd ($\lambda = 872, 896$ нм), $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ Sm ($\lambda = 640, 645$ нм) и $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ Tb ($\lambda = 542, 546, 550$ нм), что свидетельствует о значительном искажении геометрии координационного полиэдра.

Таблица 5.9

Характеристика люминесценции анионных комплексов лантанидов с
3-метил-1-фенил-4-формил-5-пиразолоном (соединения **58-61**)

Комплекс	f-f переходы	$\lambda_{\text{max.}}$, нм	$I_{\text{люм.}}$, отн. ед.*	Квантовый выход люми- несценции, %
[H ₃ O][NdL ₄] (58)	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1060	7,6	—
	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1060	6,8	
[H ₃ O][SmL ₄] (61)	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$	560	340	0,75
	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$	605	960	
	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$	645	1500	
[H ₃ O][EuL ₄] (62)	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	611	36,5	0,08
	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	488	6500	
[H ₃ O][TbL ₄] (63)				27,9
	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	546	21200	

*) Условия регистрации $I_{\text{люм.}}$ идентичные.

В спектрах люминесценции комплексов тербия (соединения **53**, **57** и **61**) довольно интенсивными являются полосы магнитнодипольного перехода $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (488-489 нм). Квантовый выход люминесценции Tb(III) в комплексе **61** (29,7%) близок к квантовому выходу комплекса тербия с 6-[(бензиламино)карбонил]-2-пиридин карбоновой кислотой (34%) [371].

Таким образом, обнаруженная высокая эффективность свечения Tb(III) с высоким квантовым выходом люминесценции его анионного комплекса с 3-метил-4-формил-1-фенилпиразолон-5 и катионом гидроксония дает основание полагать, что это соединение может быть использовано для создания высокоэффективных ЭЛУ. На основе такой информации можно далее осуществлять молекулярный дизайн и направленный синтез более перспективных соединений.

Интересной особенностью исследованных комплексов является аномальное соотношение интенсивности свечения катионов самария и европия. Обычно в комплексах самария(III) наблюдается безызлучательное рассеивание энергии возбуждения на высоко расположенные подуровни основного состояния, что приводит к уменьшению интенсивности люминесценции. Вследствие этого в подавляющем большинстве комплексы европия(III) обладают значительно более высокой светимостью по сравнению с аналогичными комплексами самария(III). В связи с этим неожиданной оказалась более высокая интенсивность люминесценции комплексов Sm(III) по сравнению с комплексами Eu(III) в исследуемой серии соединений.

Причина наблюдаемой аномалии, по-видимому, кроется в различной величине энергетического зазора между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем лантанида. Для катиона тербия этот зазор минимален, что обуславливает эффективный перенос энергии возбуждения на катион металла с последующим излучением. Собственная люминесценция лиганда (фосфоресценция) в данном случае практически не наблюдается. При переходе к комплексу самария фосфоресценция лиганда становится более выраженной, а интенсивность люминесценции лантанида несколько уменьшается (рис. 5.18). Для комплексов европия и неодима четко регистрируется фосфоресценция лиганда и очень слабо проявляется люминесценция центрального атома (рисунок 5.19).

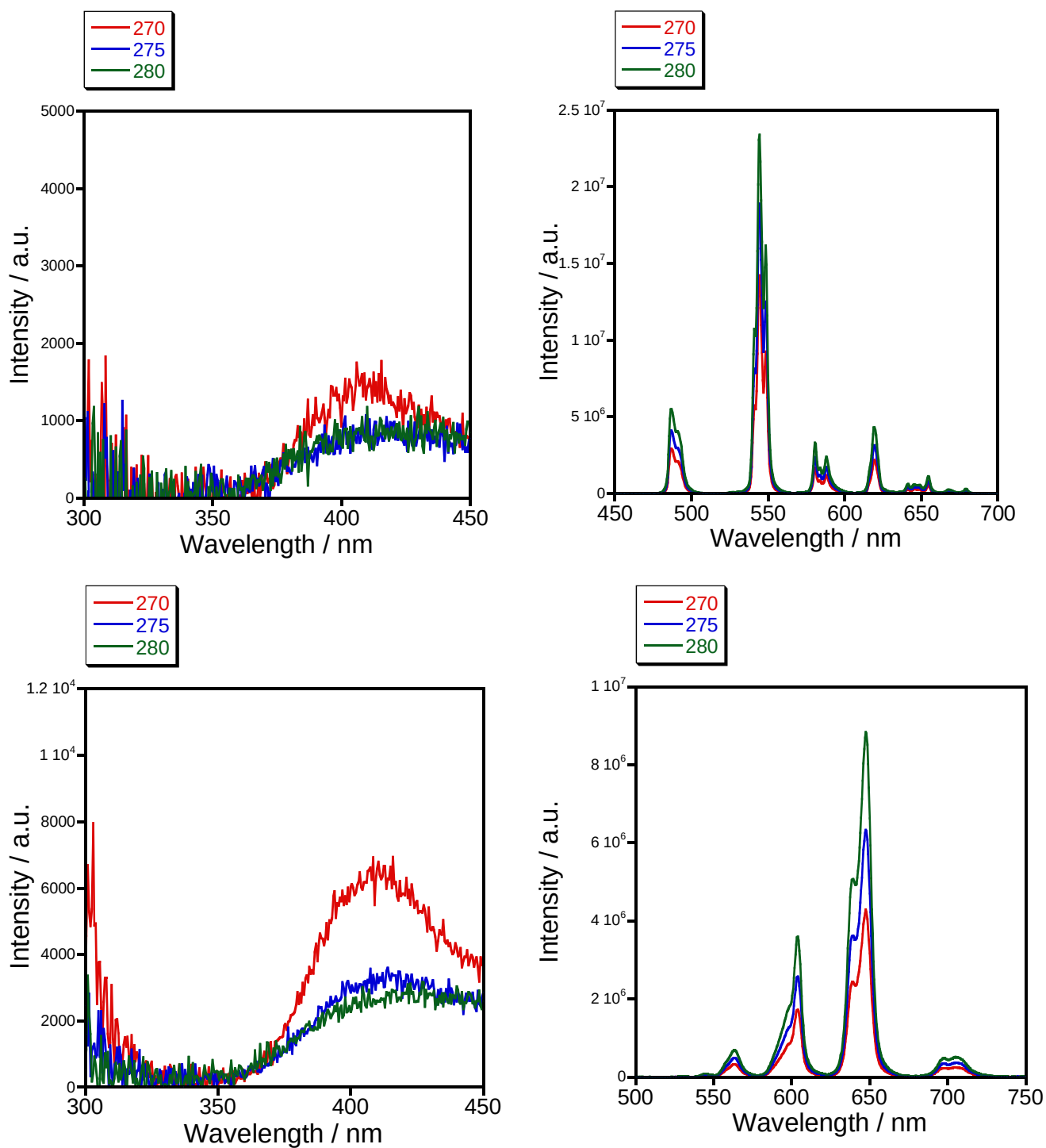


Рисунок 5.18. Спектры люминесценции комплексов тербия (соединение **61**) (вверху) и комплекса самария (комплекс **59**) (внизу) при разных длинах волн возбуждения.

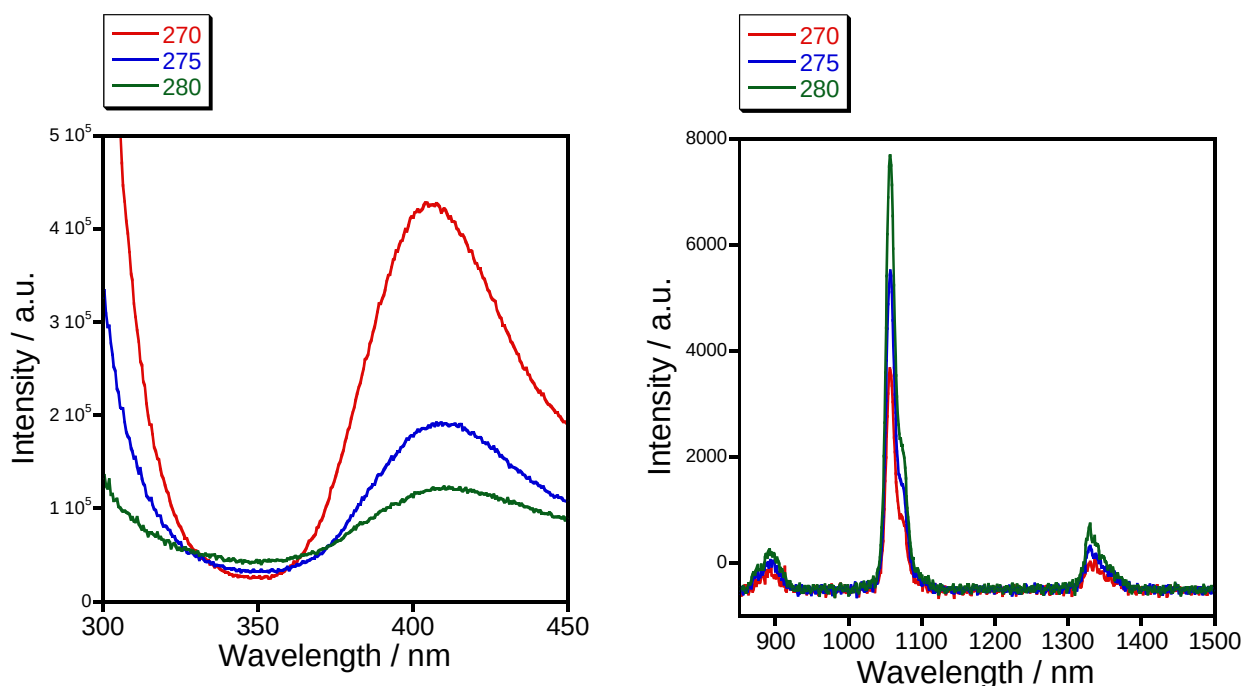
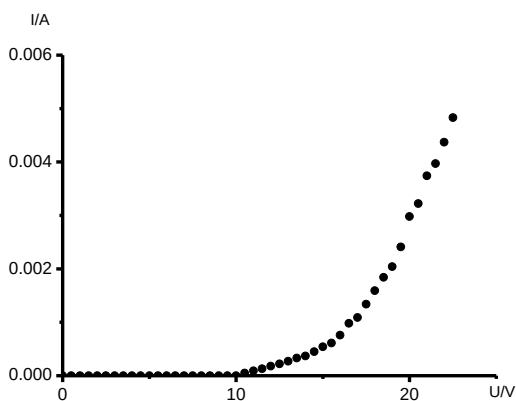


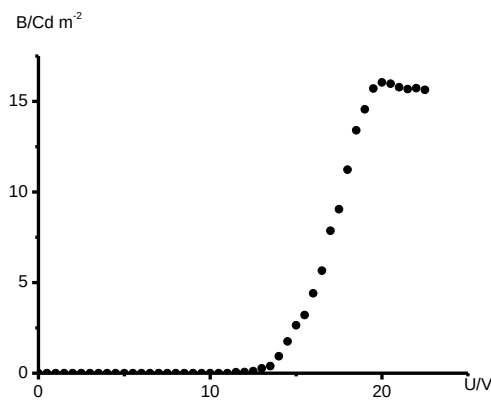
Рисунок 5.19. Спектры люминесценции комплекса неодима (соединение 58) при разных длинах волн возбуждения.

Таким образом, результаты проведенного исследования показывают, что 1-фенил-3-метил-4-формил-пиразол-5-он является уникальным лигандом, позволяющим инициировать интенсивную люминесценцию катионов тербия(III) и самария(III) на фоне слабой люминесценции остальных лантанидов. Это позволяет рекомендовать эти комплексы в качестве излучающего материала при конструировании новых электролюминесцентных устройств. Данное предположение подтверждается результатами исследования электролюминесцентной ячейки состава ИТО / 6 % $[\text{H}_3\text{O}][\text{TbL}_4]$: PVC (50 nm) / AlQ_3 (30 nm) / Al(100 nm), выполненное в группе Микки Хасегава (рисунок 5.20).

На вольт–яркостной кривой видно, что при 13 вольт ячейка начинает генерировать зеленое свечение, которое возрастает по мере увеличения разности потенциалов и выходит на насыщение при напряжении 20 вольт.



Вольт-амперные характеристики ячейки



Вольт-яркостные характеристики ячейки

Рисунок 5.20. Характеристики электролюминесцентной ячейки состава: ИТО/6 % [H₃O][TbL23₄]:PVC(50 nm)/AlQ₃(30 nm)/Al(100 nm).

Второй группой комплексов, изученных в данном разделе, является серия координационные соединений ацилдигидразонов предельных дикарбоновых кислот, а также имино-, оксо и тиодиуксусной кислот с 1-фенил-3-метил-4-формил-пиразол-5-оном.

5.5 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном [372, 373]

Как уже отмечалось, 4-ацилпиразолон-5 являются структурными аналогами β-дикетон-ов и образуют прочные координационные соединения с катионами 3d-металлов. Некоторые комплексы данного типа обладают высокой противоопухолевой активностью при малой токсичности и могут рассматриваться как альтернатива противоопухолевым препаратам, которые в настоящее время используются в химиотерапии онкологических заболеваний [374]. Со структурной точки зрения β-дикетонаты интересны тем, что склонны к образованию олигомеров [375]. В связи с этим представлялось интересным исследовать продукты взаимодействия 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она с катионами некоторых 3d-металлов. В результате было установлено, что реакция натриевой соли 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она с нит-

ратами меди(II), кобальта(II), никеля(II) и марганца(II) приводит к образованию комплексов, состав которых отвечает соотношению металл : лиганд = 1 : 2.

Перекристаллизацией комплексов **62** и **63** из метанола с добавлением небольшого количества пиридина получены пиридиновые аддукты **66** и **67**.

CuL23₂·H₂O (62). Найдено, %: С 53,88; Н 4,15.

Для C₂₂H₂₁CuN₄O_{5,5} вычислено, %: С 54,59; Н 4,17.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): $\nu(\text{CO})$ 1622, 1356.

CoL23₂·2H₂O·2EtOH (63). Найдено, %: С 53,47; Н 5,12.

Для C₂₆H₃₄CoN₄O₈ вычислено, %: С 52,96; Н 5,82.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): $\nu(\text{CO})$ 1634, 1368.

NiL23₂·2H₂O·2EtOH (64). Найдено, %: С 53,06; Н 5,16.

Для C₂₆H₃₄NiN₄O₈ вычислено, %: С 52,99; Н 5,83.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): $\nu(\text{CO})$ 1636, 1368.

MnL23₂·2H₂O·2EtOH (65). Найдено, %: С 53,57; Н 4,92.

Для C₂₆H₃₄MnN₄O₈ вычислено, %: С 53,23; Н 5,86.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): $\nu(\text{CO})$ 1632, 1368.

CoL23₂·2Py·2MeOH (66). Найдено, %: С 59,98; Н 4,87.

Для C₃₃H₃₂CoN₆O₅ вычислено, %: С 60,82; Н 4,96.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): $\nu(\text{CO})$ 1614, 1418.

CuL23₂·2Py (67). Найдено, %: С 62,04; Н 4,61.

Для C₃₂H₂₈CuN₆O₄ вычислено, %: С 61,57; Н 4,53.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): $\nu(\text{CO})$ 1616, 1448.

Данные ИК-спектроскопии указывают на присутствие лиганда в депротонированной енольной форме. Так, при образовании соединений 62-65 в ИК-спектрах исчезают две полосы с максимумами поглощения в области 1690 и 1668 см⁻¹, отвечающие валентным колебаниям карбонильных групп в разных молекулярных формах свободного лиганда. При этом заметно усиливается интенсивность поглощения полосы, обусловленной валентными колебаниями двойной связи углерод-азот, с максимумом около 1635 см⁻¹ (1615 см⁻¹ для соединений 66, 67). В спектрах координационных сое-

динений 62-65 появляется новая интенсивная полоса с максимумом поглощения в области 1356–1368 см^{-1} (1418–1448 см^{-1} для соединений 57, 58), отсутствующая в спектре свободного пиразолона. По-видимому, именно эти две полосы отвечают валентным колебаниям экзо- и эндоциклической карбонильной группы исследуемого лиганда.

Исследование соединений 62-65 методами статической магнитной восприимчивости показало, что при комнатной температуре эффективные магнитные моменты для соединений 62, 64, 65 (1,82; 3,00 и 5,50 μ_B соответственно) близки к чисто спиновым значениям катионов меди(II), никеля(II) и марганца(II). Величины $\mu_{\text{эфф}}$ практически не меняются при понижении температуры до 50 К (1,77; 2,93 и 5,44 μ_B соответственно), а ниже 50 К немного уменьшаются до 1,74; 2,65 и 5,20 μ_B при 5 К за счет эффектов межмолекулярного взаимодействия.

Величина эффективного магнитного момента для соединения 63 при 300 К (4,84 μ_B) свидетельствует о большом вкладе орбитальной составляющей. Понижение температуры приводит к подавлению спин-орбитального взаимодействия и снижению величины эффективного магнитного момента до 3,56 μ_B (рисунок 5.21), близкого к теоретическому чисто спиновому значению 3,87 μ_B для одного парамагнитного центра со спином $S = 3/2$ при g-факторе, равном 2. Такое магнитное поведение является характерным для высокоспиновых комплексов, в которых кобальт(II) находится в октаэдрическом окружении.

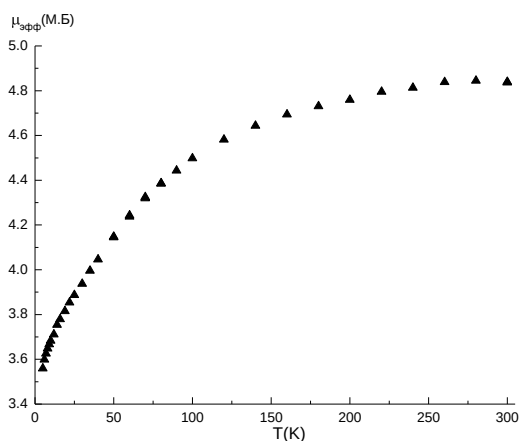


Рисунок 5.21. Температурная зависимость эффективного магнитного момента для комплекса $\text{CoL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtOH}$ (63).

Характер зависимости $\mu_{\text{эфф}}$ от температуры для комплексов 62-65 указывает на отсутствие значимых обменных взаимодействий между спинами ионов металла, вследствие их изолированности друг от друга и мооядерного строения соединений.

В спектрах диффузного отражения (СДО) поликристаллических образцов комплексов **62-65** наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом при 350 нм и слабо выраженным плечом при 425 нм, вызванная внутрилигандным электронным переходом. СДО координационного соединения **62** содержит широкую полосу поглощения с максимумом при 720 нм, характерную для пентакоординированного катиона меди(II). В СДО соединения **63** проявляется широкая полоса поглощения с максимумом в области 550 нм, отнесенная к переходу ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$. Для комплекса **64** наблюдаются две полосы поглощения: ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ ($\lambda_{\text{макс.}} = 650$ нм) и ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ ($\lambda_{\text{макс.}} = 450$ нм). Подобные электронные спектры типичны для гексакоординированных катионов кобальта(II) и никеля(II) с псевдооктаэдрической геометрией координационного полиэдра [376].

Для объективного установления строения соединений $[CuL_2Py_2]$ (**66**) и $[CoL_2Py_2] \cdot MeOH$ (**67**) был выполнен рентгеноструктурный анализ. Общий вид молекулы координационного соединения **66** и наиболее важные длины связей представлены на рисунке 5.22. Координационный полиэдр катиона меди образован атомами кислорода хелатофорной группировки 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолона-5 и атомами азота молекул пиридина и может быть описан как аксиально вытянутая тетрагональная бипирамида. Атомы кислорода экзоциклической карбонильной группы 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолона-5 находятся на более удаленном расстоянии от атома меди (2,304 Å), по сравнению с другими донорными центрами (1,974 Å и 2,031 Å) и занимают аксиальные положения. Атомы кислорода эндоциклических карбонильных групп и атомы азота молекул пиридина формируют экваториальную плоскость тетрагональной бипирамиды. Связи в хелатных циклах комплекса **81** делокализованы и образуют сопряженную π -систему. Так длины связей углерод-углерод в хелатном узле лиганда (1,403–1,415 Å) соответствуют длинам связи в ароматических структурах (1,394 – 1,421 Å), длины связей углерод-кислород (1,235–1,271 Å) несколько больше стандартной длины двойной связи (1,215 Å) [267].

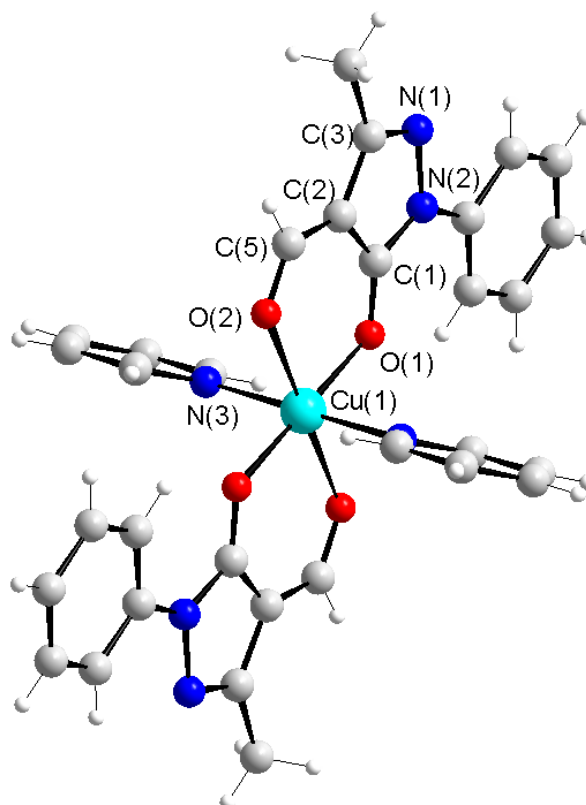


Рисунок 5.22. Общий вид молекулы и нумерация атомов для комплекса $[\text{CuL}_2\text{Py}_2]$. Наиболее важные длины связей (Å): Cu(1)-O(1) 1,9743(11), Cu(1)-N(3) 2,0308(16), Cu(1)-O(2) 2,3040(14), O(1)-C(1) 1,2706(19), O(2)-C(5) 1,235(2), C(1)-C(2) 1,415(2), C(2)-C(5) 1,403(2), C(2)-C(3) 1,426(2), C(3)-C(4) 1,482(3), N(1)-C(3) 1,304(3), N(1)-N(2) 1,401(2), N(2)-C(1) 1,3747(19).

Общий вид координационного соединения **67** и наиболее важные длины связей представлены на рисунке 5.23. Координационный полиэдр катиона кобальта(II) может быть описан как слегка искаженный октаэдр, образованный четырьмя донорными атомами кислорода 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолона-5 и атомами азота двух молекул пиридина. Молекулы 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолона-5 координированы в депротонированной енольной форме с образованием шестичленных хелатных циклов, которые формируют экваториальную плоскость. Аксиальное положение в координационном полиэдре занимают атомы азота. При этом длины связей Co(1)-N(3) (2,192 Å) несколько превышают длины связей атомов кобальта с донорными атомами кислорода Co(1)-O(1) и Co(1)-O(2) (2,046–2,100 Å).

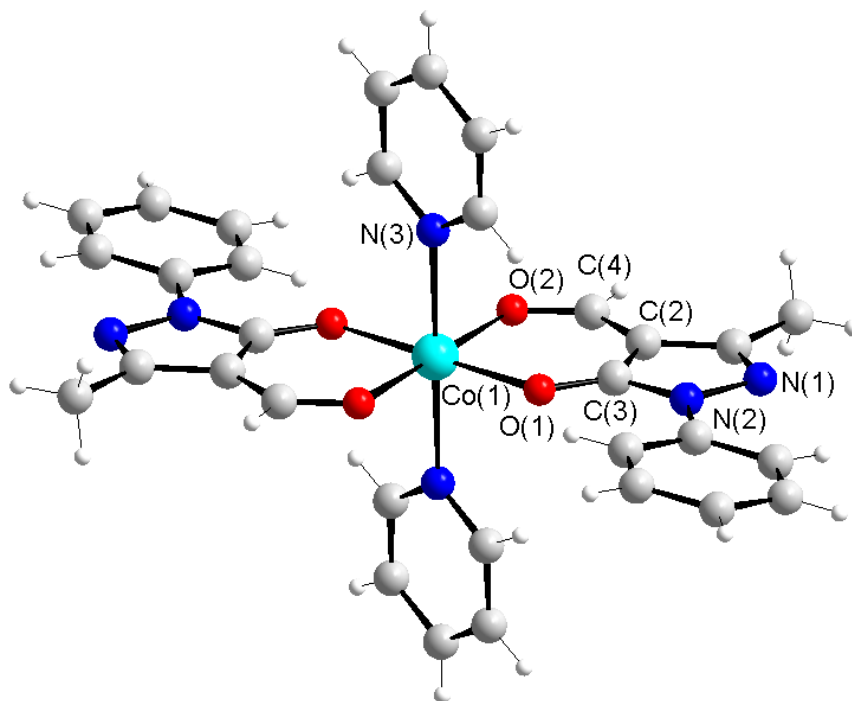


Рисунок 5.23. Общий вид молекулы и нумерация атомов для комплекса $[\text{CoL}_2\text{Py}_2]\cdot\text{MeOH}$. Наиболее важные длины связей (Å): $\text{Co}(1)\text{-O}(1)$ 2,0461(16), $\text{Co}(1)\text{-O}(2)$ 2,0990(18), $\text{Co}(1)\text{-N}(3)$ 2,192(2), $\text{O}(1)\text{-C}(3)$ 1,261(3), $\text{O}(2)\text{-C}(4)$ 1,249(3), $\text{N}(1)\text{-C}(1)$ 1,290(4), $\text{N}(1)\text{-N}(2)$ 1,408(3), $\text{N}(2)\text{-C}(3)$ 1,371(3), $\text{C}(1)\text{-C}(2)$ 1,427(3), $\text{C}(2)\text{-C}(3)$ 1,418(4), $\text{C}(2)\text{-C}(4)$ 1,385(4), $\text{C}(5)\text{-C}(1)$ 1,500(4).

Длины связей углерод-углерод в хелатном узле лиганда (1,385–1,418 Å) практически соответствуют длинам связи в ароматических структурах и в графите (1,394–1,421 Å). В то же время длина связей углерод-кислород (1,249–1,261 Å) несколько превышает стандартную длину связи $\text{C}=\text{O}$ в кетонах и альдегидах (1,215 Å), но существенно короче одинарной связи углерод-кислород (1,426 Å). Это свидетельствует о делокализации двойных связей с образованием сопряженной π -системы. Длины связей в пределах лиганда и координированных молекул пиридина имеют обычные значения [267]. Плоскости хелатного металлоцикла и пиразольного кольца компланарны. Бензольное кольцо развернуто относительно плоскости гетероцикла на $4,8^\circ$. Молекула метанола занимает внешнесферное положение, при этом метильная группа разупорядочена по двум позициям.

По данным термогравиметрического анализа десольватация комплексов 62-65 происходит в интервале температур 100–250 °С и сопровождается хорошо выраженными эндотермическими эффектами с минимумом на кривой ДТА при 125-180 °С. Для соединения 62 область стабильности наблюдается в интервале температур 125-255 °С, для комплексов 63-65 при 170-300 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к медленной потере массы, вызванной термоокислительной деструкцией лиганда с последующим выгоранием органического остатка. Процесс сопровождается широким экзотермическим эффектом с максимумом на кривой ДТА при 410-560 °С и заканчивается при температуре 590-660 °С.

На термограмме соединения 66 в интервале температур 100-180 °С наблюдается процесс удаления одной молекулы пиридина, который сопровождается эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 180 °С. Вторая молекула пиридина удаляется при более высокой температуре (260–280 °С, минимум на кривой ДТА при 270 °С). Удаление молекулы метанола, входящей в состав комплекса 58, происходит в довольно широком интервале температур (60-125 °С) и сопровождается эндотермическими эффектами с минимумом на кривой ДТА при 85 и 110 °С. Удаление координированных молекул пиридина происходит в интервале температур 130–220 °С. Процесс сопровождается четко выраженным эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 215 °С. Повышение температуры до 300-330 °С приводит к термоокислительной деструкции лиганда, переходящей в процесс выгорания органического остатка, который сопровождается широким экзотермическим эффектом с максимумом на кривой ДТА при 450-550 °С и завершается при 600-620 °С.

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что, несмотря на структурное сходство с β -дикетонами, склонными к образованию олигомерных комплексов, 1-фенил-3-метил-4-формил-5-гидроксипиразолон образует с катионами 3d-металлов мооядерные координационные соединения, аналогично ранее изученным 4-ацилпиразолонам-5 [336].

5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгидразонами 3-метил-1-фенил-4-формил-5-она и предельных дикарбоновых кислот [377-381]

Синтез исследуемых координационных соединений осуществлен по аналогии со спейсерированными димерами меди(II) последовательным взаимодействием ди-гидразида соответствующей дикарбоновой кислоты, 3-метил-1-фенил-4-формил-пиразол-5-она и соли лантанида, взятых в соотношении 3:3:2 в присутствии пиридина. Состав полученных комплексов отвечает формуле $[Ln_2(H_2L24^n)_3] \cdot Solv$.

$[Nd_2(H_2L24^1)_3] \cdot 23H_2O$ (68). Найдено, %: С 40,35; Н 4,23.

Для $C_{75}H_{112}N_{24}Nd_2O_{35}$ вычислено, %: С 40,98; Н 5,10.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$, cm^{-1}): 1642, 1622, 1530, 1502.

$[Nd_2(H_2L24^2)_3] \cdot C_2H_5OH \cdot 20H_2O$ (69). Найдено, %: С 43,04; Н 4,12.

Для $C_{80}H_{118}N_{24}Nd_2O_{33}$ вычислено, %: С 43,05; Н 5,30.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$, cm^{-1}): 1628, 1620, 1534, 1500.

$[Nd_2(H_2L24^3)_3] \cdot C_2H_5OH \cdot 8H_2O$ (70). Найдено, %: С 48,72; Н 4,71.

Для $C_{83}H_{100}N_{24}Nd_2O_{21}$ вычислено, %: С 48,44; Н 4,86

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$, cm^{-1}): 1642, 1622, 1538, 1500.

$[Nd_2(H_2L24^4)_3] \cdot 2C_2H_5OH \cdot 8H_2O$ (71). Найдено, %: С 49,05; Н 4,65.

Для $C_{88}H_{112}N_{24}Nd_2O_{22}$ вычислено, %: С 49,25; Н 5,22.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$, cm^{-1}): $\nu(CO)$ 1632, 1622, 1538, 1502.

$[Sm_2(H_2L24^1)_3] \cdot 16H_2O$ (72). Найдено, %: С 48,68; Н 4,07.

Для $C_{75}H_{98}N_{24}O_{28}Sm_2$ вычислено, %: С 48,64; Н 4,39.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$, cm^{-1}): 1648, 1622, 1538, 1500.

$[Sm_2(H_2L24^2)_3] \cdot 12H_2O$ (73). Найдено, %: С 46,30; Н 4,65.

Для $C_{78}H_{96}N_{24}O_{16}Sm_2$ вычислено, %: С 45,74; Н 4,99.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$, cm^{-1}): 1644, 1622, 1538, 1502.

$[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{L24}^3)_3] \cdot \text{Py} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (74). Найдено, %: С 47,25; Н 4,17.

Для $\text{C}_{88}\text{H}_{115}\text{N}_{25}\text{O}_{26}\text{Sm}_2$ вычислено, %: С 47,20; Н 5,14

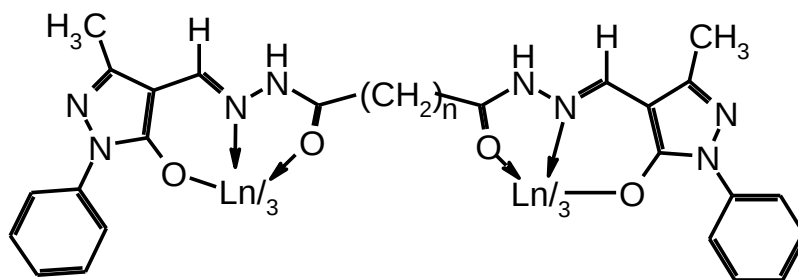
ИК-спектр ($\nu_{\text{max.}}$, cm^{-1}): 1644, 1618, 1536, 1500.

$[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{L24}^4)_3] \cdot 3\text{Py} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (75). Найдено, %: С 49,90; Н 4,79.

Для $\text{C}_{101}\text{H}_{131}\text{N}_{27}\text{O}_{26}\text{Sm}_2$ вычислено, %: С 49,73; Н 5,37.

ИК-спектр ($\nu_{\text{max.}}$, cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 1634, 1620, 1538, 1500.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что взаимодействие солей неодима(III) и европия(III) с диацетилгидразонами предельных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она приводит к образованию биядерных комплексов, в которых координационные полиэдры связаны тремя углеводородными мостиками.



68-75

При образовании координационных соединений **68-75** в ИК-спектрах наблюдается смещение в область $1628\text{--}1648\text{ cm}^{-1}$ полосы «амид I», которая регистрируется для свободных лигандов при 1668 cm^{-1} . Полоса валентных колебаний азометиновой группы смещается от 1612 к $1618\text{--}1622\text{ cm}^{-1}$. Валентные колебания связи углерод-кислород енольной группы в свободных лигандах регистрируются при $1584\text{--}1594\text{ cm}^{-1}$. При координации данная полоса смещается в область $1530\text{--}1538\text{ cm}^{-1}$. Полоса деформационных колебаний NNH свободных лигандов проявляется при $1494\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ и при комплексообразовании практически не смещается, что свидетельствует о сохранении амидной формы гидразонного фрагмента.

По данным термогравиметрического анализа десольватация комплексов **68-75** происходит в довольно широком интервале температур и сопровождается хорошо выраженным эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при $100\text{--}160^\circ\text{C}$. В области $200\text{--}300^\circ\text{C}$ на кривой ТГА наблюдается слабо выраженная полочка, от-

вечающая области стабильности десольватированного соединения. Повышение температуры до 300-450 °С приводит к медленной потере массы, вызванной термоокислительной деструкцией бинуклеирующего лиганда с последующим выгоранием органического остатка. Процесс сопровождается широким экзотермическим эффектом с максимумом на кривой ДТА при 380-460 °С и заканчивается при температуре 500-600 °С.

Для объективного установления строения исследуемых соединений было проведено рентгеноструктурное исследование комплекса лантана (соединение 76), изоструктурного аналогичному комплексу неодима, выращенному при медленной диффузии паров метанола в насыщенный раствор соединения 69 в ДМСО. Установлено, что комплекс имеет димерное строение. Катионы лантана расположены на расстоянии 6,895 Å друг от друга (рисунок 5.24). Молекулы растворителей (диметилсульфоксид, метанол, вода) занимают внешнесферное положение и связаны сложной сетью водородных связей друг с другом и атомами азота пиразольного цикла. При этом молекула ДМСО разупорядочена.

Координационные полиэдры лантана образованы тремя эквивалентными группами атомов азота и кислорода депротонированной гидразонной группировки и связаны тремя этиленовыми мостиками. Учитывая, что подобная структура была описана ранее для комплекса церия с бис(салициденгидразоном) малоновой кислоты [331], можно предположить, что данная молекулярная архитектура является типичной для комплексов лантанидов с протяженными бинуклеирующими лигандами. Геометрия координационного полиэдра катиона лантана может быть описана как слегка искаженная горизонтальная трехшапочная тригональная призма.

Хелатные циклы неплоские, атомы лантана отклоняются от плоскости пятичленного хелатного цикла на 0,026–0,236 Å. Отклонения от плоскости хелатирующей группировки шестичленного металлоцикла достигают 0,341–0,567 Å. Длины связей катиона лантана с "фенольными" атомами кислорода лежат в узком диапазоне значений (2,424–2,447 Å) и попадают в интервал длин связей, характерный для феноксидов лантана (2,23–2,46 Å) [61]. Длины связей лантана с амидными атомами кислорода имеют большее значение (2,528–2,567 Å). Атомы азота находятся на еще большем удалении от катиона лантана; соответствующие длины связей лежат в узком диапазоне значений 2,730–2,755 Å.

Связи углерод–амидный кислород (1,116–1,239 Å) несколько укорочены по сравнению с фенольными связями C–O (1,231–1,264 Å), которые сильно отличаются от стандартных одинарных связей углерод–кислород за счет делокализации связей в хелатном цикле. Длины связей и валентные углы в пределах остальной части органических лигандов близки к обычным величинам [267].

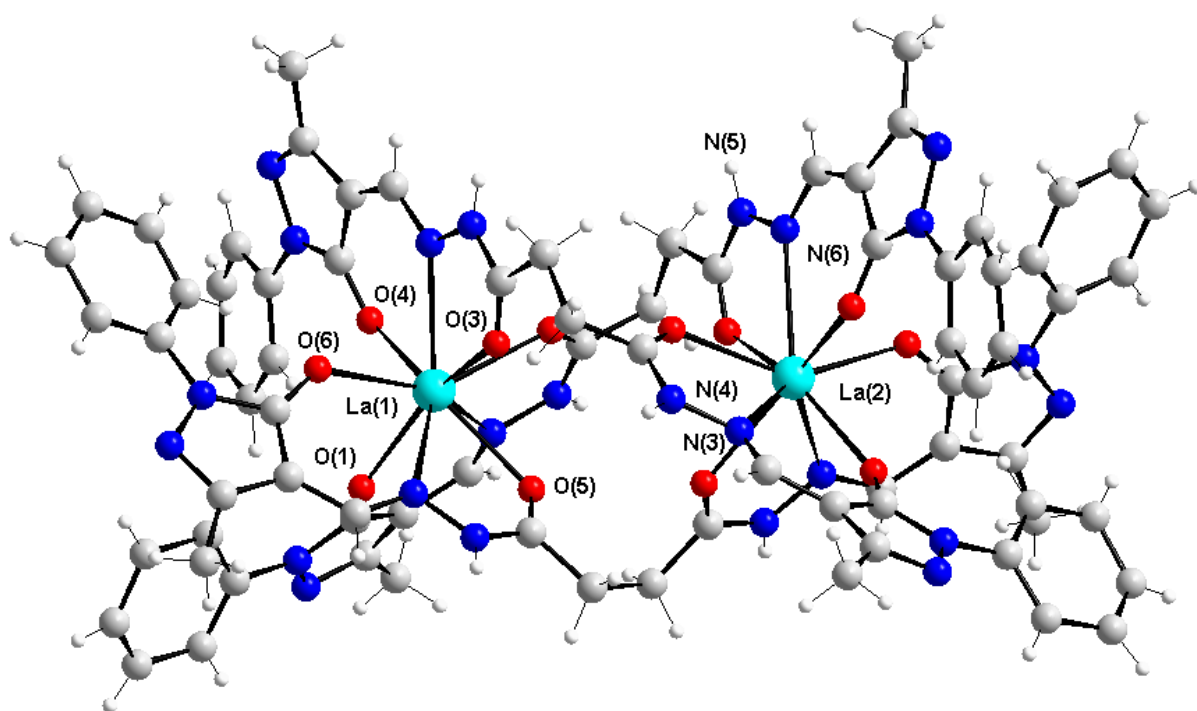


Рисунок 5.24. Общий вид и нумерация атомов комплекса $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{L24}^2)_3]$. Длины связей ($d/\text{\AA}$) в координационном полиэдре: La(1)–O(1) 2,424(6), La(1)–O(6) 2,447(6), La(1)–O(4) 2,447(6), La(1)–O(2) 2,528(6), La(1)–O(5) 2,549(6), La(1)–O(3) 2,567(6), La(1)–N(11) 2,730(7), La(1)–N(6) 2,746(8), La(1)–N(3) 2,755(8).

При перекристаллизации комплекса **72** его сольватный состав изменяется, но лигандный остов остается постоянным. Комплекс $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{L24}^1)_3] \cdot 8\text{Me}_2\text{SO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (соединение **72a**) построен из биядерных молекул, в которых катионы самария расположены на расстоянии 6,671 Å друг от друга (рисунок 5.25). Молекулы диметилсуль-

фоксида и воды занимают внешнесферное положение и связаны сложной сетью водородных связей. Две молекула ДМСО разупорядочены по двум позициям.

Координационные полиэдры катионов самария образованы тремя эквивалентными группами атомов азота и кислорода гидразонной группировки и связаны тремя метиленовыми мостиками. Геометрия координационного полиэдра может быть описана как слегка искаженная горизонтальная трехшапочная тригональная призма, основания которой образовано атомами кислорода, а атомы азота образуют вершины.

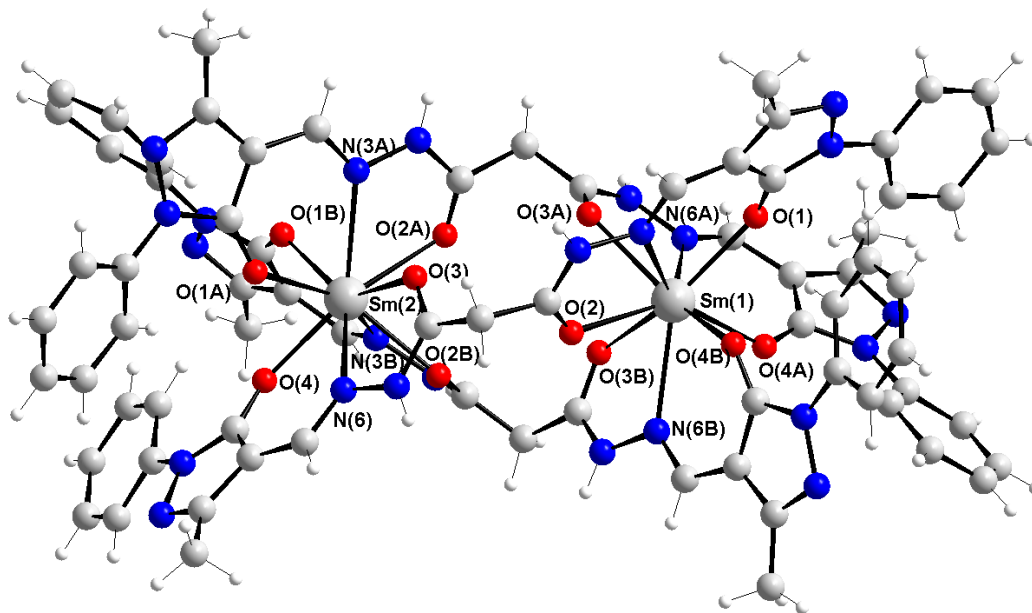


Рисунок 5.25. Общий вид и нумерация атомов комплекса $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{L}24^1)_3]$. Основные длины связей ($d/\text{\AA}$): $\text{Sm}(1)\text{-O}(4\text{A})$ 2,338(13), $\text{Sm}(1)\text{-O}(4\text{B})$ 2,375(13), $\text{Sm}(1)\text{-O}(1)$ 2,387(11), $\text{Sm}(1)\text{-O}(2)$ 2,442(11), $\text{Sm}(1)\text{-O}(3\text{A})$ 2,470(14), $\text{Sm}(1)\text{-O}(3\text{B})$ 2,521(10), $\text{Sm}(1)\text{-N}(6\text{A})$ 2,610(14), $\text{Sm}(1)\text{-N}(6\text{B})$ 2,630(17), $\text{Sm}(1)\text{-N}(3)$ 2,678(14), $\text{O}(2)\text{-C}(5)$ 1,22(2), $\text{C}(5)\text{-N}(4)$ 1,33(2), $\text{N}(3)\text{-N}(4)$ 1,410(17), $\text{N}(3)\text{-C}(4)$ 1,291(2), $\text{C}(2)\text{-C}(4)$ 1,42(2), $\text{C}(2)\text{-C}(3)$ 1,43(2), $\text{C}(3)\text{-O}(1)$ 1,273(17).

Длины связей самарий–кислород варьируют в довольно широком диапазоне 2,338–2,470 Å и практически не выходят за пределы значений, характерных для мономерных алкоксидов и феноксидов лантанидов (1,89–2,46 Å) [61]. Длины связей самарий – азот лежат в более узком интервале 2,610–2,678 Å и имеют обычные значения [275]. В пределах обычных значений лежат также длины связей в бинуклеирующих лигандах и внешнесферных молекулах ДМСО [267]. Межатомные расстояния внутри хелатного цикла свидетельствуют об отсутствии процесса делокализации двойных связей, характерного для комплексов с депротонированной

формой ацилгидразонов предельных дикарбоновых кислот [20, 21]. Шестичленные хелатные циклы сильно изогнуты. Так, отклонения атомов N(3) и Sm(1) от плоскости, образованной атомами O(1)C(3)C(2)C(4) составляют 0,111 и 0,408 Å соответственно. Пятичленные циклы более плоские, например, атом Sm(1) выходит из плоскости O(2)C(5)N(4)N(3) только на 0,298 Å.

Электронные спектры ионов лантанидов обусловлены f - f переходами в $4f$ -слое, экранированном от воздействия внешних полей замкнутыми электронными $5s$ - и $5p$ -оболочками, что обеспечивает сужение линии испускания до 10 нм, недостижимое для других люминофоров. В то же время запрет по четности на переходы внутри одной и той же электронной конфигурации приводит к низкой поглощающей способности f - f -переходов и, как следствие к низкой эффективности люминесценции свободных ионов. Взаимодействие $4f$ -электронов с кристаллическим полем приводит к изменению радиуса f -оболочки и частичному или полному снятию вырождения, что вызывает расщепление энергетических уровней.

При описании механизма люминесценции комплексов лантанидов с органическими лигандами общепринятой является концепция "фотоантенны", согласно которой перенос энергии возбуждения на излучающие уровни центрального атома происходит с возбужденного триплетного уровня органической молекулы [334, 335]. При этом обязательным условием эффективной люминесценции координационного соединения является наличие более высокорасположенных, по сравнению с резонансными уровнями лантанида, возбужденного синглетного (S_1) и триплетного (T_1) уровней органического лиганда.

Процесс переноса энергии возбуждения на излучающий центр в комплексах Ln показан на рисунке 5.26. Молекула органического лиганда, поглотив квант света, переходит в возбужденное синглетное состояние (S_1), из которого она может вернуться в основное состояние S_0 , излучая квант света ($S_1 \rightarrow S_0$, флуоресценция лиганда), либо за счет быстрого процесса интеркомбинационной конверсии перейти в триплетное состояние T_1 , обладающее большей продолжительностью жизни, поскольку переход из него в основное состояние запрещен. Так как время жизни возбужденного синглетного состояния лиганда мало, процесс передачи через синглетные состояния считается неэффективным. С триплетного уровня молекула может вернуться в основное состояние в результате запрещенного по спину перехода ($T \rightarrow S_0$, фосфоресценция ли-

ганда), но если триплетный уровень лиганда расположен выше резонансного уровня иона Ln^{3+} , возбуждение может быть перенесено на центральный ион лантанида, что является специфической особенностью комплексов лантанидов с органическими лигандами.

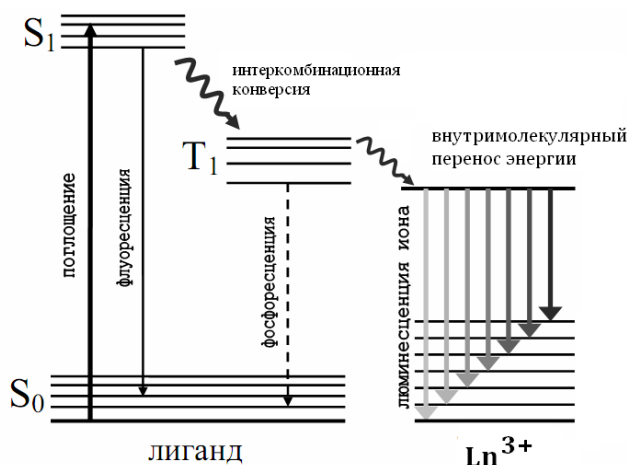


Рисунок 5.26. Механизм передачи энергии на ион лантанида.

Поликристаллические образцы исследуемых комплексов самария(III) проявляют интенсивную люминесценцию в характерной для данного иона области спектра. В таблице 5.10 приведены значения энергий синглетных (E_{S_1}) и триплетных (E_{T_1}) уровней исследуемых лигандов, положение максимумов и интенсивность полос возбуждения и излучения лигандов и комплексов Sm(III) с ними.

Из приведенных данных следует, что зазор между S_1 - и T_1 - уровнями лигандов обеспечивает эффективное заселение триплетного уровня катиона самария, с которого происходит перенос энергии возбуждения к центральному атому на его излучающий уровень.

Оптимальным для возбуждения люминесценции Sm(III) в исследуемых комплексных соединениях является излучение с длиной волны 365–367 нм. При этом в спектрах комплексов самария со всеми лигандами наблюдаются полосы, соответствующие переходам с излучающего уровня $^4G_{5/2}$ на четыре подуровня основного уровня: $^6H_{5/2}$ ($\lambda_{\text{макс}} = 560\text{--}561$ нм), $^6H_{7/2}$ ($\lambda_{\text{макс}} = 594\text{--}602$ нм), $^6H_{9/2}$ ($\lambda_{\text{макс}} = 641\text{--}642$ нм), $^6H_{11/2}$ ($\lambda_{\text{макс}} = 702\text{--}707$ нм). Из них наибольшей интенсивностью характеризуется полоса, соответствующая сверхчувствительному переходу (СЧП) $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$. Сопоставление интенсивности данной полосы в ряду лигандов показывает, что она наиболее

низкая в случае комплекса **72**, возрастает при переходе к соединению **73** и снижается для комплексов **74** и **75** почти в 1,8 раза (рисунок 5.27).

Таблица 5.10

Параметры спектров люминесценции комплексов самария(III)

Соединение	E_{S1}/E_{T1} , лигандов, см^{-1}	Интенсивность люминесценции (I , фотонов)							
		Лиганд				Комплекс			
		$\lambda_{\text{возб}}$, нм	$I \cdot 10^{-5}$	$\lambda_{\text{люм}}$	$I_{\text{люм}} \cdot 10^{-5}$	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	$I \cdot 10^{-5}$	$\lambda_{\text{люм}}$	$I_{\text{люм}} \cdot 10^{-5}$
72	20200 / 19650	365	2,6	442 545	1,3 2,6	367	100,2	562	29,2
								594	117,7
								641	228,8
								707	13,8
73	24040 / 20660	365 441	1,28 1,4	495	1,3	365	119,2	560	27,5
								563	27,7
								594	135,7
								599	67,5
								602	56,0
								641	233,7
								702	
								707	14,3
74	24150 / 20700	362 427	26,8 18,3	505	26,3	367	60,9	561	11,5
								594	56,1
								642	120,0
								707	8,2
75	24130 / 20620	362 419	34,2 19,9	506	34,0	367	86,8	561	16,9
								594	73,7
								641	133,9
								707	8,4

В спектрах люминесценции комплексов Nd(III) (рисунок 5.28, таблица 5.11) наблюдается четкое расщепление полосы люминесценции, соответствующей переходу $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, с образованием двух полос с максимумами при 872 и 903 нм, что свидетельствует о низкой симметрии координационного полиэдра. По мере увеличения числа CH_2 -групп в спейсере, соединяющем хелатофорные группировки лиганда, интенсивность люминесценции Nd(III) сначала не изменяется (соединения **68** и **69**), затем проходит через максимум (соединение **70**). Дальнейшее увеличение длины спей-

сера в соединении **62**, приводит к снижению интенсивности люминесценции Nd(III), по-видимому, за счет увеличения конформационной подвижности полиметиленового спейсера.

Таблица 5.11

Люминесцентные характеристики комплексов Nd(III).

Соединение	$I_{\text{люм.}}, \text{отн. ед.}^*$					
	Переход ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$				переход ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	
	$\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм}$	$I_{\text{люм.}}$	$\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм}$	$I_{\text{люм.}}$	$\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм}$	$I_{\text{люм.}}$
68	874	53	902	50	1058	31
69	874	52	904	47	1059	31
70	872	176	903	106	1056	63
71	872	111	903	86	1057	55

*) Значения $I_{\text{люм.}}$ приведены к одинаковым условиям эксперимента.

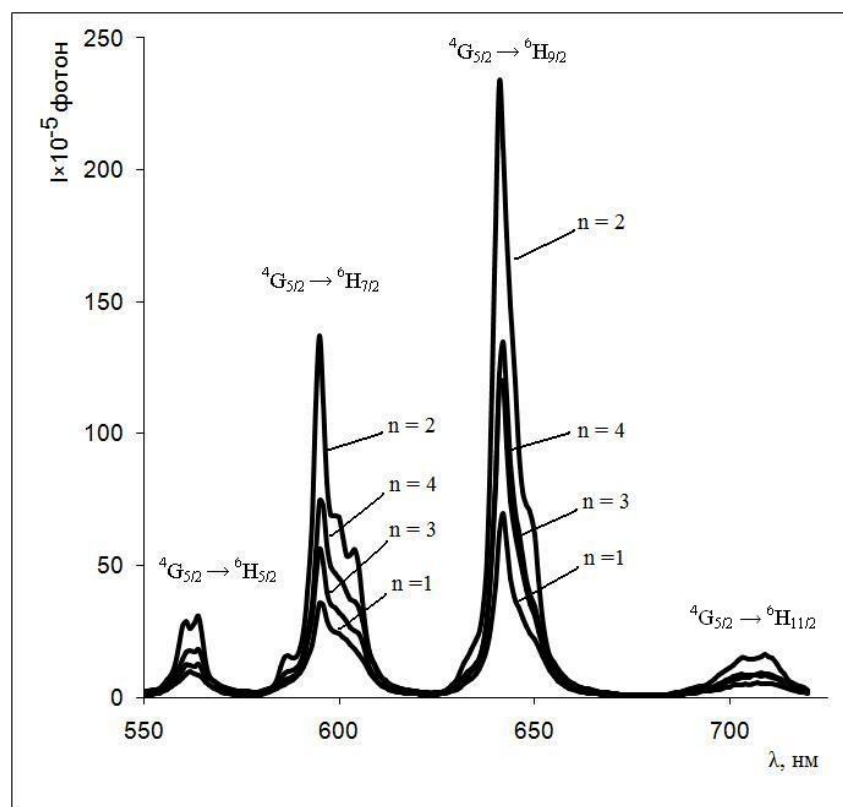


Рисунок 5.27. Спектры люминесценции комплексов самария(III) при разной длине углеводородного спейсера.

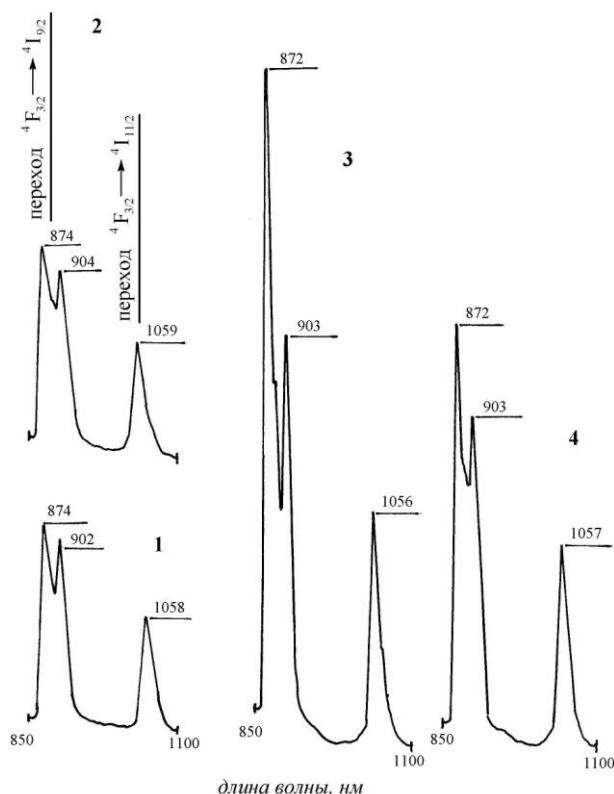


Рисунок 5.28. Спектры люминесценции комплексов неодима(III) при разной длине углеводородного спейсера: 1 – **68** ($n=1$), 2 – **69** ($n=2$), 3 – **70** ($n=3$), 4 – **71** ($n=4$).

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что диацилгидразоны, полученные конденсацией дигидразидов предельных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она, являются эффективными бинуклеирующими лигандами, пригодными для возбуждения интенсивной люминесценции комплексов самария(III) и неодима(III).

5.7 Координационные соединения неодима(III), самария(III) и европия(III) с диацилгидразонами 3-метил-1-фенил-4-формил-5-она и имино-, оксо- и тиодиуксусной кислот [382, 383]

Результаты исследования реакции ацилдигидразонов 3-метил-1-фенил-4-формил-5-она и имино-, оксо- и тиодиуксусной кислот с солями неодима(III), самария(III) и европия(III) свидетельствуют о том, что взаимодействие протекает аналогично реакции с участием ацилдигидразонов предельных дикарбоновых кислот и приводит к образованию спейсерированных биядерных координационных соединений состава $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{L}25^{\text{X}})_3] \cdot n\text{Solv}$ (**76-84**).

[Nd₂(H₂L25^{NH})₃·15H₂O (76). Найдено, %: С 43,92; Н 5,17.

Для С₇₈Н₁₀₅Н₂₇О₂₇Nd₂ вычислено, %: С 43,76; Н 4,91

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1668, 1620, 1524, 1500.

[Nd₂(H₂L25^O)₃·10H₂O (77). Найдено, %: С 45,69; Н 4,96.

Для С₇₈Н₉₈Н₂₄О₂₅Nd₂ вычислено, %: С 45,68; Н 4,78.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1668, 1622, 1530, 1498.

[Nd₂(H₂L25^S)₃·12H₂O (78). Найдено, %: С 43,68; Н 4,33.

Для С₇₈Н₉₆Н₂₄О₂₄С₃Nd₂ вычислено, %: С 43,82; Н 4,49.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1668, 1620, 1530, 1500.

[Sm₂(H₂L25^{NH})₃·16H₂O·C₂H₅OH (79). Найдено, %: С 43,92; Н 5,17.

Для состава С₈₀Н₁₁₃Н₂₇О₂₉Sm₂ вычислено, %: С 43,34; Н 5,10.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1666, 1620, 1530, 1498.

[Sm₂(H₂L25^O)₃·12H₂O·C₂H₅OH (80). Найдено, %: С 45,12; Н 4,57.

Для состава С₈₀Н₁₀₂Н₂₄О₂₈Sm₂ вычислено, %: С 44,73; Н 4,75.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1668, 1620, 1524, 1500.

[Sm₂(H₂L25^S)₃·14H₂O (81). Найдено, %: С 43,68; Н 4,33.

Для состава С₇₈Н₁₀₀Н₂₄О₂₆С₃Sm₂ вычислено, %: С 42,85; Н 4,58.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1668, 1622, 1530, 1498.

[Eu₂(H₂L25^{NH})₃·3C₂H₅OH·11H₂O (82). Найдено, %: С 45,44; Н 5,33.

Для С₈₄Н₁₁₅Н₂₇О₂₆Eu₂ вычислено, %: С 45,38; Н 5,18.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1670, 1622, 1530, 1502.

[Eu₂(H₂L25^O)₃·C₂H₅OH·5H₂O (83). Найдено, %: С 47,62; Н 4,35.

Для С₈₀Н₈₈Н₂₄О₂₁Eu₂ вычислено, %: С 47,43; Н 4,35.

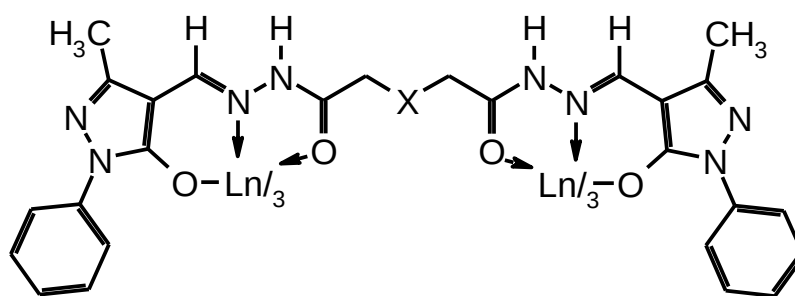
ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1668, 1622, 1530, 1502.

[Eu₂(H₂L25^S)₃·4C₂H₅OH·4H₂O (84). Найдено, %: С 47,12; Н 4,45.

Для С₈₆Н₁₀₄Н₂₄О₂₀С₃Eu₂ вычислено, %: С 47,12; Н 4,75.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max.}}$, см⁻¹): 1668, 1622, 1530, 1500.

В предыдущем разделе было показано, что диацилгидразоны, полученные конденсацией дигидразидов предельных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она, являются эффективными бинуклеирующими лигандами. Взаимодействие катионов лантанидов с данными лигандами приводит к образованию биядерных комплексов, в которых координационные полиэдры связаны тремя углеводородными мостиками. Полученные данные свидетельствуют о том, что взаимодействие солей лантанидов с ацилгидразонами имино-, оксо-, а также тиодиуксусной кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она приводит к образованию комплексов аналогичного строения.



76-84

При образовании координационных соединений **76-84** в ИК-спектрах наблюдается смещение в область $1666\text{--}1670\text{ см}^{-1}$ полосы «амид I», максимум поглощения которой в ИК-спектрах свободных ацилдигидразонов $\text{H}_4\text{L25}^{\text{X}}$ регистрируется около 1656 см^{-1} . Полоса валентных колебаний азометиновой группы смещается от 1612 к $1620\text{--}1622\text{ см}^{-1}$. Валентные колебания связи углерод – кислород енольной группы в свободных лигандах регистрируются при 1594 см^{-1} . При координации данная полоса смещается в область $1524\text{--}1530\text{ см}^{-1}$. Деформационные колебания группировки NNH исследуемых ацилдигидразонов проявляются при 1500 см^{-1} и при комплексообразовании практически не смещаются, что свидетельствует о сохранении амидной формы гидразонного фрагмента.

По данным термогравиметрического исследования десольватация комплексов **76-84** происходит в довольно широком интервале температур и сопровождается хорошо выраженным эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при $100\text{--}190\text{ °C}$. В области $200\text{--}300\text{ °C}$ на кривой ТГА наблюдается слабо выраженная полочка, отвечающая области стабильности десольватированного соединения. Повышение температуры до $300\text{--}450\text{ °C}$ приводит к медленной потере массы, вызванной тер-

моокислительной деструкцией бинуклеирующего лиганда с последующим выгоранием органического остатка. Процесс сопровождается широким экзотермическим эффектом с максимумом на кривой ДТА при 400-440 °С и заканчивается при температуре 500-600 °С.

Для объективного установления строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ монокристаллов, полученных перекристаллизацией соединений **80** и **83** из смеси диметилсульфоксид - метанол (этанол). При этом сольватный состав соединений претерпевает изменения, но молекулярный остов комплексов остается неизменным. Установлено, что комплекс $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{L}25^{\text{O}})_3] \cdot 3\text{EtOH} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**83a**) имеет биядерное строение и лежит на кристаллографической оси симметрии третьего порядка. Общий вид молекулы и нумерация атомов представлены на рисунке 5.29. Длины наиболее важных связей приведены в таблице 5.12.

Координационные полиэдры катионов европия образованы тремя эквивалентными группами атомов кислорода депротонированного остатка 5-гидрокси-4-формилпиразола, а также атомами азота и кислорода амидного фрагмента и связаны тремя $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ мостиками. Расстояние $\text{Eu}(1) \dots \text{Eu}(2)$ при этом составляет 8,173 Å. Геометрия координационного полиэдра катиона европия может быть описана как слегка искаженная трехшапочная тригональная призма, основания которой образованы атомами кислорода, а шапки - атомами азота. Угол между плоскостями оснований призмы, образованных атомами $\text{O}(1)\text{O}(1)^{\text{i}}\text{O}(4)^{\text{ii}}$ и $\text{O}(2)\text{O}(2)^{\text{i}}\text{O}(2)^{\text{ii}}$ составляет 8,8°, атомы азота возвышаются над гранями призмы на 1,706 Å.

Длины связей европий–енольный кислород (2,310 и 2,351 Å) находятся на верхнем пределе довольно широкого диапазона значений, характерных для мономерных феноксидов лантанидов (1,89–2,46 Å) [61]. Связи катионов европия с амидными атомами кислорода удлинены (2,478 и 2,497 Å). Связи европий–азот эквивалентны и также характеризуются большой длиной (2,621 и 2,578 Å).

Длины углерод-кислород (1,23 Å) и углерод-азот (1,27 Å) гидразонного фрагмента близки к стандартным величинам межатомных расстояний соответствующих двойных связей. В то же время, ординарные связи азот-азот (1,39 Å) и углерод-азот (1,32 Å) несколько укорочены, что характерно для комплексов на основе ацилгидра-

зонов карбоновых кислот. Длина связи углерод-кислород (1,26 Å) и связи углерод-углерод (1,39 Å) 4-формилпиразолатного фрагмента свидетельствуют о делокализации двойной связи в пределах хелатного цикла, характерной для комплексов на основе β-дикетонов, формальным аналогом которых является 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-он. Длины связей и валентные углы в пределах органических лигандов имеют обычные значения [267].

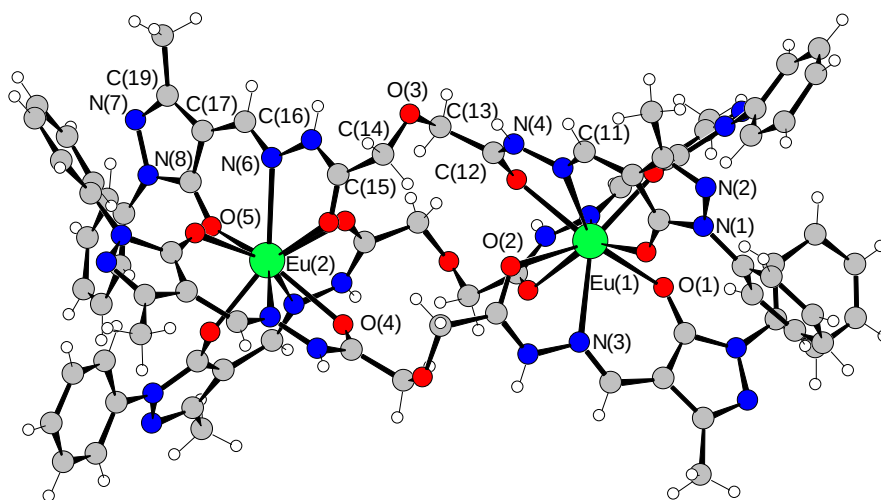


Рисунок 5.29. Общий вид и нумерация атомов комплекса $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{L}25^{\text{O}})_3] \cdot 3\text{EtOH} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (соединение **83a**).

Внешнесферные молекулы воды и спирта частично разупорядочены и принимают участие в образовании сложной системы водородных связей. Кристаллическая структура комплекса имеет разветвленную систему укороченных межмолекулярных контактов.

Комплекс $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{L}20^{\text{O}})_3] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} \cdot 2,5\text{CH}_3\text{OH}$ (соединение **80a**) также имеет биядерное строение и изоструктурен комплексу **83a**. Внешнесферные молекулы воды и спирта частично разупорядочены, неупорядочен также атом Sm(1), который занимает две позиции с заселенностями 0,4 и 0,6, разнесенные в пространстве на 0,5 Å. Катионы Sm(1) и Sm(1A) отличаются степенью искажения геометрии координационного полиэдра и длинами связей с донорными атомами (таблица 5.12), а

также удаленностью от атома Sm(2) - расстояния Sm(1)...Sm(2) составляют 8,186 и 8,314 Å соответственно.

Таблица 5.12

Наиболее важные длины связей в комплексах **80a** и **83a***.

80a		83a	
Связь	$d/\text{\AA}$	Связь	$d/\text{\AA}$
Sm(1)-O(5)	2,325(12)	Eu(1)-O(1)	2,351(6)
Sm(1)-O(4)	2,385(19)	Eu(1)-O(2)	2,478(6)
Sm(1)-N(6)	2,574(19)	Eu(1)-N(3)	2,621(8)
Sm(1A)-O(4)	2,357(18)	Eu(2)-O(4)	2,497(8)
Sm(1A)-O(4 ⁱ)	2,81(2)	Eu(2)-O(5)	2,310(7)
Sm(1A)-O(4 ⁱⁱ)	2,364(18)	Eu(2)-N(6)	2,578(8)
Sm(1A)-O(5)	2,637(13)	N(3)-N(4)	1,398(9)
Sm(1A)-O(5 ⁱ)	2,116(12)	N(4)-C(12)	1,324(12)
Sm(1A)-O(5 ⁱⁱ)	2,111(13)	N(3)-C(11)	1,275(12)
Sm(1A)-N(6)	2,84(2)	O(2)-C(12)	1,232(11)
Sm(1A)-N(6 ⁱⁱ)	2,11(2)	O(5)-C(18)	1,259(12)
Sm(2)-O(1)	2,371(9)	C(17)-C(18)	1,391(14)
Sm(2)-O(2)	2,509(9)	C(16)-C(17)	1,481(16)
Sm(2)-N(3)	2,629(11)	N(5)-C(15)	1,302(15)

*) Преобразования симметрии для генерации эквивалентных атомов:

(i) $-x+y+2, -x+2, z$; (ii) $-y+2, x-y, z$; (iii) $-x+y+1, -x+1, z$.

Координационные полиэдры катионов самария образованы тремя эквивалентными группами атомов азота и кислорода и связаны тремя $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ мостиками. Геометрия координационного полиэдра - трехшапочная тригональная

призма, основания которой образованы атомами кислорода, атомы азота образуют шапки. Длины связей самарий – кислород варьируют в диапазоне 2,325–2,390 Å, длины связей самарий – азот практически одинаковы и находятся в интервале 2,570–2,574 Å. Длины связей в пределах органических лигандов имеют обычные значения, за исключением сильно удлиненных связей C(8)-C(9) (1,84 Å).

Энергия возбужденных уровней ацилдигидразонов 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она в исследуемых комплексах была определена при исследовании молекулярной флуоресценции и фосфоресценции растворов соответствующих комплексов гадолиния в ДМСО ($C_{Gd} = 1 \cdot 10^{-3}$ М). Из полученных данных (таблица 5.13) видно, что перенос энергии возбуждения от исследуемых лигандов принципиально возможен только к ионам неодима(III) ($E(^4F_{3/2}) = 11500 \text{ см}^{-1}$), самария(III) ($E(^4G_{5/2}) = 17800 \text{ см}^{-1}$) и европия(III) ($E(^5D_0) = 17250 \text{ см}^{-1}$). Поскольку энергия излучающих уровней ионов тербия(III) ($E(^5D_4) = 20430 \text{ см}^{-1}$) и диспрозия ($E(^4F_{9/2}) = 20958 \text{ см}^{-1}$) выше энергии триплетных уровней лигандов, люминесценция их комплексов с данными лигандами не наблюдается.

Таблица 5.13

Люминесцентные характеристики исследуемых диацилдигидразонов

H_4L25^X ($X = NH, O, S$).

Лиганд	λ_{max} , нм		E_{s1} , см^{-1}	E_{T1} , см^{-1}
	298 К	77 К		
H_4L25^{NH}	448,0	514,0	22320	19460
H_4L25^O	425,5	512,0	23500	19500
H_4L25^S	444,0	515,0	22520	19420

Важным условием наблюдения интенсивной люминесценции является оптимальный энергетический зазор между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем лантанида. Как уже отмечалось, для каждого элемента и каждого типа лигандов существует некий оптимальный энергетический зазор. Так, для осуществления эффективного переноса энергии в карбоксилатах европия разность между энергией триплетного уровня органического лиганда и резонансным 5D_0 -

уровнем европия должна составлять от 2500-3500 см^{-1} , а для тербия(III) разность энергий $E(T_1)$ и $E(^5D_4)$ должна находиться в диапазоне 2500-4000 см^{-1} [366]. Однако для 3-метил-1-фенил-4-формил-5-гидроксипиразолов европия(III) и тербия(III) эта закономерность, получившая название «правила Латва», не соблюдается, и интенсивная люминесценция тербия наблюдается при энергетическом зазоре всего в 200 см^{-1} , а комплекс европия не проявляет люминесценцию при $\Delta E = 3450 \text{ см}^{-1}$. В то же время, аналогичный комплекс самария излучает характерное оранжевое свечение при меньшей ширине энергетического зазора (2780 см^{-1}). При этом интенсивность люминесценции относительно невелика за счет рассеивания энергии излучения на высокорасположенных подуровнях основного состояния 6H_j [369].

Из приведенных в таблице 5.14 данных видно, что интенсивность ИК-люминесценции комплексов неодима слабее по сравнению с аналогичными комплексами самария. При этом в обоих случаях максимальной люминесценцией характеризуются полосы, соответствующие сверхчувствительным переходам: $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ ($\lambda = 642 \text{ нм}$) для Sm(III) и $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (1060 нм) для Nd(III) (рис. 5.30). Сопоставляя интенсивность излучения комплексов Sm(III) в ряду лигандов $\text{H}_4\text{L25}^{\text{O}} - \text{H}_4\text{L25}^{\text{NH}} - \text{H}_4\text{L25}^{\text{S}}$, можно отметить, что она практически не зависит от характера гетероатома в мостиковой группе, в то время как для комплексов Nd(III) эта разница существенна и возрастает в ряду $\text{S} - \text{O} - \text{N}$ (комплексы **78** – **77** – **76**).

Таблица 5.14

Люминесцентные характеристики комплексов Nd(III) (соединения **76-78**) и Sm(III) (соединения **79-81**).

Комплекс	$I_{\text{люм.}}$, отн. ед.					
	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$		${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$		${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$	
	λ , нм	$I_{\text{люм.}}$	λ , нм	$I_{\text{люм.}}$	λ , нм	$I_{\text{люм.}}$
76		51	1058	112	1332	14
77	873	49	1059	107	1332	12
78		21	1060	48	1330	5
	${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$		${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$		${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	
79		38		149		279
80	565	38	596	124	642	260
81		36		140		253

*) Значения $I_{\text{люм.}}$ приведены к одинаковым условиям эксперимента.

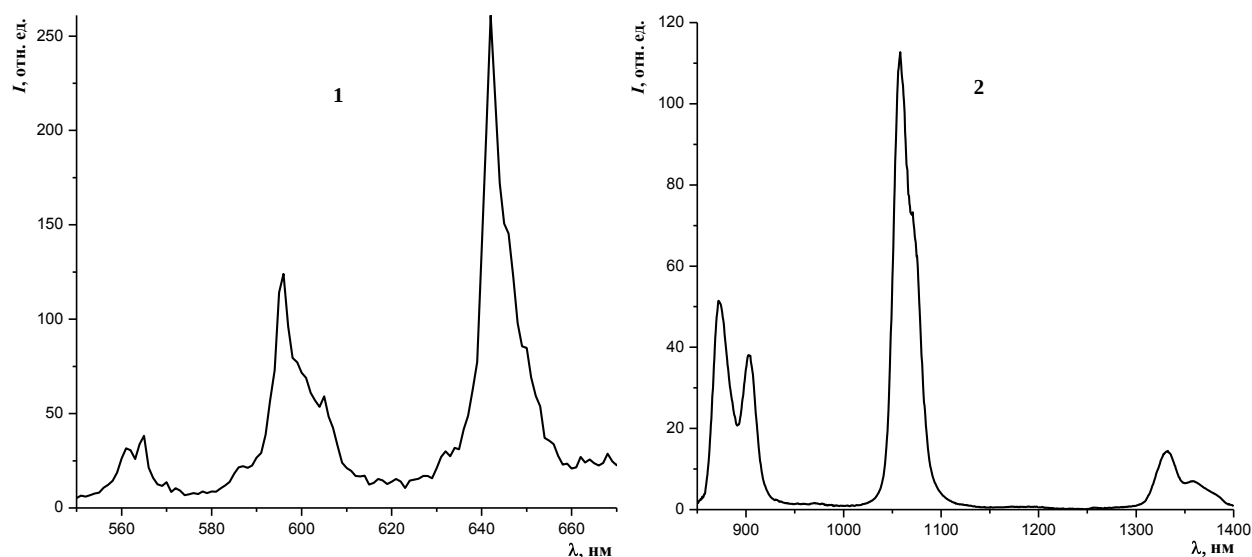


Рисунок 5.30. Спектры люминесценции твердых образцов: 1 - комплекс самария $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{L}25^{\text{NH}})_3] \cdot 16\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (соединение 79); 2 - комплекс неодима $[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{L}25^{\text{O}})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (соединение 77). (Входная и выходная щели спектрофлуориметра: 1 - 0,4-0,4 нм; 2 - 10-10 нм).

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что ацилдигидразоны 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и имино-, оксо- и тиодиуксусной кислот являются перспективными лигандами для селективного возбуждения люминесценции ионов неодима(III) и самария(III).

5.8 Координационные соединения гадолиния(III) с диацилдигидразонами

3-метил-1-фенил-4-формил-5-она [383, 384]

Среди координационных соединений лантанидов заметно выделяются комплексы гадолиния. Во-первых резонансный уровень катиона $\text{Gd}(\text{III})$ расположен столь высоко, что ни один из описанных органических лигандов не способен инициировать его люминесценцию. Во-вторых, высокий электронный спин (7/2) делает его ион удобным центром при конструировании магнитных материалов, в том числе и молекулярных магнитов [385, 386]. Кроме этого координационные соединения гадолиния перспективны как магнитно-контрастные материалы [387] и антираковые препараты [388]. Однако спейсерированные комплексы гадолиния(III) в настоящее время мало исследованы [389 - 391].

Настоящий раздел посвящен синтезу и исследованию особенностей строения и магнитных свойств биядерных комплексов гадолиния(III) с диацилдигидразонами ди-

карбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она. В качестве бинуклеирующих лигандов использованы диацилгидразоны предельных дикарбоновых кислот (от малоновой до адипиновой) и имино-, оксо и тиодиуксусной кислот (лиганды H_4L24^{1-4} , H_4L25^{NH} , H_4L25^O и H_4L25^S). По данным элементного и термического анализа состав исследуемых комплексов отвечает формуле $[Gd_2(H_2L)_3] \cdot Solv$.

$[Gd_2(H_2L19^1)_3] \cdot 8H_2O \cdot Me_2SO$ (85). Найдено, %: С 46,28; Н 4,52.

Для состава $C_{77}H_{88}N_{24}O_{28}SGd_2$ вычислено, %: С 45,54; Н 4,34.

$[Gd_2(H_2L19^2)_3] \cdot 12H_2O \cdot 3Me_2SO$ (86). Найдено, %: С 45,65; Н 5,09.

Для состава $C_{84}H_{114}N_{24}O_{27}S_3Gd_2$ вычислено, %: С 44,64; Н 5,05.

$[Gd_2(H_2L19^3)_3] \cdot 7H_2O \cdot 4Me_2SO$ (87). Найдено, %: С 45,44; Н 5,04.

Для состава $C_{89}H_{116}N_{24}O_{23}S_4Gd_2$ вычислено, %: С 45,84; Н 4,98.

$[Gd_2(H_2L19^4)_3] \cdot 7H_2O \cdot 4Me_2SO$ (88). Найдено, %: С 45,75; Н 4,69.

Для состава $C_{92}H_{124}N_{24}O_{24}S_4Gd_2$ вычислено, %: С 46,19; Н 5,18.

$[Gd_2(H_2L20^{NH})_3] \cdot 17H_2O$ (89). Найдено, %: С 42,41; Н 5,14.

Для $C_{78}H_{109}N_{27}O_{29}Gd_2$ вычислено, %: С 42,53; Н 4,94

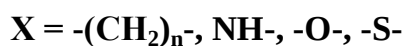
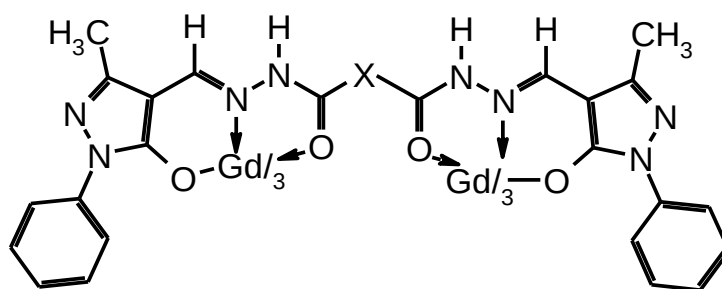
$[Gd_2(H_2L20^O)_3] \cdot 18H_2O$ (90). Найдено, %: С 42,17; Н 5,16.

Для $C_{78}H_{108}N_{24}O_{33}Gd_2$ вычислено, %: С 42,12; Н 4,86.

$[Gd_2(H_2L20^S)_3] \cdot 11H_2O$ (91). Найдено, %: С 43,54; Н 4,61.

Для $C_{78}H_{94}N_{24}O_{23}S_3Gd_2$ вычислено, %: С 43,67; Н 4,38.

Результаты проведенных исследований позволяют приписать комплексам **85-91** следующее строение:



При образовании координационных соединений **85-91** в ИК-спектрах наблюдается смещение в область 1628-1642 см^{-1} полосы «амид I». Полоса валентных колебаний азометиновой группы смещается от 1612 к 1620–1622 см^{-1} . Валентные колебания связи углерод – кислород енольной группы в свободных лигандах регистрируются при 1594 см^{-1} . При координации данная полоса смещается в область 1530–1538 см^{-1} . Деформационные колебания NNH свободных лигандов проявляются при 1494-1500 см^{-1} и при комплексообразовании практически не смещаются, что свидетельствует о сохранении амидной формы гидразонного фрагмента.

По данным термогравиметрического анализа десольватация комплексов **85-91** происходит в довольно широком интервале температур и сопровождается хорошо выраженным эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 100-110 °С. В области 150-250 °С на кривой ТГА наблюдается слабо выраженная полочка, отвечающая области стабильности десольватированного соединения. Повышение температуры до 300-450 °С приводит к медленной потере массы, вызванной термоокислительной деструкцией бинуклеирующего лиганда с последующим выгоранием органического остатка. Процесс сопровождается широким экзотермическим эффектом с максимумом на кривой ДТА при 400-440 °С и заканчивается при температуре 500-600 °С.

Для объективного установления строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ монокристаллов, полученных перекристаллизацией соединений **88**, **89** и **90**. При этом сольватный состав комплексов меняется, но лигандный остов остается неизменным.

Установлено, что комплекс $[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{L}^{25^4})_3] \text{Me}_2\text{SO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**88a**) имеет биядерное строение. Общий вид молекулы и нумерация атомов представлены на рисунке 5.31, длины связей и валентные углы в координационном полиэдре сведены в таблице 5.15. Катионы гадолиния находятся на расстоянии 8,937 Å друг от друга и структурно эквивалентны. Молекулы диметилсульфоксида и воды занимают внешнесферное положение, частично разупорядочены и связаны сложной сетью водородных связей. Координационные полиэдры катионов гадолиния образованы тремя эквивалентными группами атомов азота и кислорода депротонированной гидразонной группировки и имеют геометрию горизонтальной трехшапочной тригональной призмы, основания которой образованы атомами кислорода, а атомы азота образуют вершины над тетра-

гональными гранями. Длины связей гадолиний–кислород варьируют в довольно широком диапазоне 2,34–2,47 Å и находятся на верхнем пределе значений, характерных для мономерных алкоксидов и феноксидов лантанидов (1,89–2,46 Å) [61]. Длины связей гадолиний – азот практически одинаковы и находятся в узком интервале 2,61–2,65 Å. Длины связей в пределах органических лигандов имеют обычные значения.

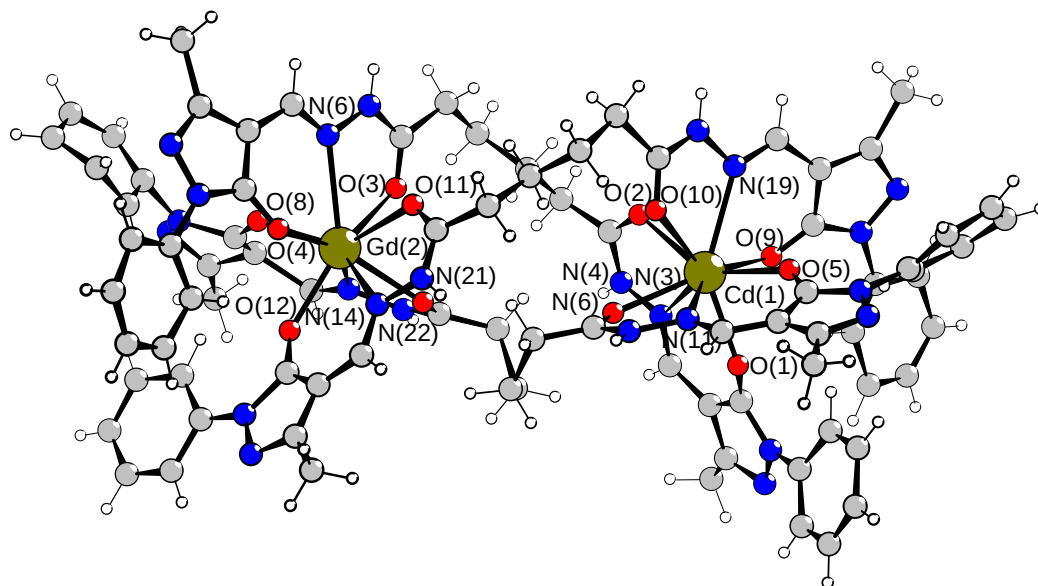


Рисунок 5.31. Общий вид и нумерация атомов комплекса $[Gd_2(H_2L^4)_3] \cdot Me_2SO \cdot 9H_2O$ (соединение **88a**).

Таблица 5.15

Основные длины связей и валентные углы при атомах Gd в комплексе $[Gd_2(H_2L^{25})_3]$ (соединение **88a**).

Связь	d, Å	Угол	ω , град
Gd(1)–O(5)	2,34(6)	O(5)–Gd(1)–O(1)	77,2(19)
Gd(1)–O(1)	2,35(4)	O(5)–Gd(1)–O(9)	79(2)
Gd(1)–O(9)	2,37(5)	O(1)–Gd(1)–O(9)	82,1(18)
Gd(1)–O(6)	2,41(6)	O(5)–Gd(1)–O(6)	135,0(19)
Gd(1)–O(2)	2,43(5)	O(1)–Gd(1)–O(6)	87(2)
Gd(1)–O(10)	2,47(5)	O(9)–Gd(1)–O(6)	140,8(19)
Gd(1)–N(19)	2,61(7)	O(5)–Gd(1)–O(2)	143,4(18)
Gd(1)–N(11)	2,64(7)	O(1)–Gd(1)–O(2)	134,6(18)
Gd(1)–N(3)	2,65(7)	O(9)–Gd(1)–O(2)	88(2)
		O(6)–Gd(1)–O(2)	74(2)

Пяти- и шестичленные хелатные циклы сильно изогнуты. При этом плоскость пиразольного кольца практически компланарна плоскости, образованной хелатофорной группировкой и составляет с ней угол $0,3\text{--}1,9^\circ$. Среднеквадратичные плоскости пяти и шестичленного кольца повернуты на угол порядка 15° друг относительно друга. Катион гадолиния отклоняется от плоскости, образованной атомами пятичленного хелатного цикла, входящими в состав лиганда, на $0,24\text{--}0,55\text{ \AA}$. Аналогичные отклонения для шестичленного цикла составляют $0,24$, $0,28$ и $0,74\text{ \AA}$. Причина наблюдаемых искажений, по-видимому, связана с большой длиной углеводородных спейсеров, плотная упаковка которых в кристаллической структуре связана с некоторыми стерическими проблемами, которые частично решаются за счет неплоской конформации хелатных циклов.

Установлено, что комплекс $[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{L25}^{\text{N}})_3] \cdot 3\text{Me}_2\text{SO} \cdot 9\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**89a**) имеет димерное строение и содержит катионы гадолиния, расположенные на расстоянии $8,181\text{ \AA}$ друг от друга и связанные тремя $-\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2-$ мостиками. Общий вид молекулы и нумерация атомов представлены на рисунке 5.32, наиболее важные длины связей и валентные углы приведены в таблице 5.16. Молекулы диметилсульфоксида, метанола и воды занимают внешнесферное положение, частично разупорядочены и связаны сложной сетью водородных связей.

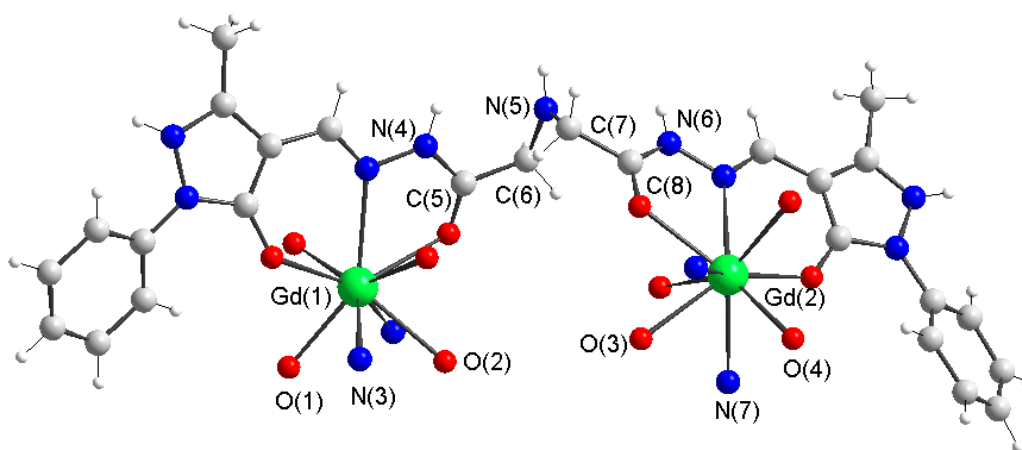


Рисунок 5.32 Фрагмент молекулярной структуры комплекса $[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{L25}^{\text{N}})_3]$ (соединение **89a**) с нумерацией атомов.

Таблица 5.16

Избранные длины связей и валентные углы для комплекса $[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{L25}^{\text{N}})_3]$.

Связь	d , Å	Угол	ω , град
Gd1-O1	2,344(4)	O1 ⁱⁱ -Gd1-O1	78,02(17)
Gd1-O1 ⁱ	2,344(4)	O1 ⁱ -Gd1-O1 ⁱⁱ	78,02(17)
Gd1-O1 ⁱⁱ	2,344(4)	O1 ⁱ -Gd1-O1	78,02(17)
Gd1-O2	2,497(5)	O1-Gd1-O2 ⁱⁱ	90,24(17)
Gd1-O2 ⁱ	2,497(5)	O1 ⁱⁱ -Gd1-O2 ⁱⁱ	135,7(2)
Gd1-O2 ⁱⁱ	2,497(5)	O1 ⁱ -Gd1-O2 ⁱⁱ	141,4(2)
Gd1-N3	2,615(6)	O1-Gd1-O2 ⁱ	141,4(2)
Gd1-N3 ⁱ	2,615(6)	O1 ⁱⁱ -Gd1-O2 ⁱ	90,24(17)
Gd1-N3 ⁱⁱ	2,615(6)	O1 ⁱ -Gd1-O2 ⁱ	135,7(2)

Координационные полиэдры катионов гадолиния образованы эквивалентными группами атомов кислорода депротонированных остатков 4-формил-5-гидроксипиразола, а также атомами азота и кислорода амидного фрагмента. Геометрия координационного полиэдра катиона гадолиния может быть описана как искаженная трехшапочная тригональная призма, основания которой образованы атомами кислорода, а шапки образованы атомами азота. Основания призмы, образованные атомами O(1)O(1)ⁱO(1)ⁱⁱ и O(2)O(2)ⁱO(2)ⁱⁱ параллельны, атомы азота возвышаются над гранями призмы на 1,739 Å.

Длины связей Gd(1)-O(1) и Gd(2)-O(4) (енольный кислород) (2,334 и 2,320 Å) находятся на верхнем пределе довольно широкого диапазона значений, характерного для мономерных алкоксидов и феноксидов лантанидов (1,89–2,46 Å) [61]. Связи катионов гадолиния с амидными атомами кислорода – O(2) и O(3) удлинены (2,497 и 2,455 Å). Связи гадолиний–азот эквивалентны и также характеризуются большой длиной (2,614 и 2,603 Å).

Длины связей углерод-кислород (1,211 и 1,218 Å) и углерод-азот (1,336 и 1,302 Å) амидного фрагмента близки к стандартным величинам межатомных расстояний

двойных связей. В то же время, ординарные связи азот-азот (1,403 и 1,402 Å) и связи углерод-азот гидразонного фрагмента (1,273 и 1,293 Å) несколько укорочены, что характерно для комплексов на основе ацилгидразонов. Длина связи углерод-кислород (1,281 и 1,252 Å) и длина формально двойной связи углерод-углерод (1,400 и 1,398 Å) 4-формилпиразолатного фрагмента свидетельствуют о делокализации двойной связи в пределах хелатного цикла, характерной для комплексов на основе β-дикетонов, формальным аналогом которых является 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-он. Длины связей и валентные углы в пределах органических лигандов имеют обычные значения [267].

Комплекс $[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{L25}^{\text{O}})_3] \cdot 3\text{Me}_2\text{SO} \cdot 9\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ по данным рентгеноструктурного анализа также имеет биядерное строение. Катионы гадолиния находятся на расстоянии 8,217 Å друг от друга и структурно эквивалентны. Общий вид молекулы и нумерация атомов представлены на рисунке 5.33, значения длин отдельных связей и валентных углов приведены в таблице 5.17. Молекулы диметилсульфоксида, метанола и воды занимают внешнесферное положение, частично раупорядочены и связаны сложной сетью водородных связей.

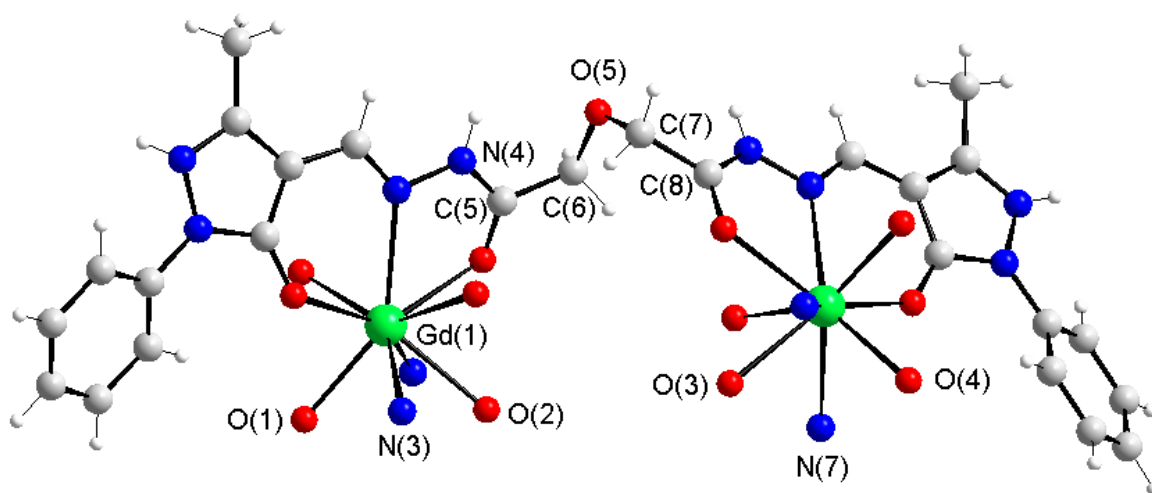


Рисунок 5.33 Фрагмент молекулярной структуры комплекса $[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{L25}^{\text{O}})_3]$ (соединение **90a**) с нумерацией атомов.

Таблица 5.17

Основные длины связей и валентные углы для комплекса $[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{L25}^{\text{O}})_3]$.

Связь	d , Å	Угол	ω , град
Gd1-O1	2,359(5)	O1 ⁱⁱ -Gd1-O1	78,1(2)
Gd1-O1 ⁱ	2,359(5)	O1 ⁱ -Gd1-O1 ⁱⁱ	78,1(2)
Gd1-O1 ⁱⁱ	2,359(5)	O1 ⁱ -Gd1-O1	78,1(2)
Gd1-O2	2,471(5)	O1-Gd1-O2 ⁱⁱ	89,93(18)
Gd1-O2 ⁱ	2,471(5)	O1 ⁱⁱ -Gd1-O2 ⁱⁱ	135,77(19)
Gd1-O2 ⁱⁱ	2,471(5)	O1 ⁱ -Gd1-O2 ⁱⁱ	141,13(19)
Gd1-N3	2,583(7)	O1 ⁱⁱ -Gd1-O2 ⁱ	89,93(18)
Gd1-N3 ⁱ	2,583(7)	O1-Gd1-O2 ⁱ	141,13(19)
Gd1-N3 ⁱⁱ	2,583(7)	O1 ⁱ -Gd1-O2 ⁱ	135,76(19)

Координационные полиэдры катионов гадолиния образованы тремя эквивалентными группами атомов азота и кислорода депротонированной гидразонной группировки и имеют геометрию горизонтальной трехшапочной тригональной призмы, основания которой образованы атомами кислорода, а атомы азота образуют вершины над тетрагональными гранями.

Исследуемые спейсерированные димерные комплексы гадолиния дают очень похожие спектры ЭПР, содержащие интенсивный симметричный синглет с $g \approx 2,0$ и слабый синглет в «половинном» поле ($g \approx 4,0$) с интенсивностью, убывающей по мере увеличения длины спейсера (рисунок 5.34). По аналогии со спектрами ЭПР комплексов меди(II), этот переход можно отнести к «запрещенному» переходу, характерному для обменно-связанных димеров. Однако следует отметить, что появление этого перехода может быть обусловлено спецификой электронного строения высокоспиновых ионов. Два иона гадолиния имеют электронную конфигурацию f^7 , каждый из которых имеет полный спин $S = 7/2$ и находится в S -состоянии. Если ион со спином $S \geq 1$ находится в окружении, имеющим симметрию ниже, чем кубическая, состояния с различными проекциями электронного спина на выделенную ось имеют различную

энергию даже в отсутствие внешнего магнитного поля. Такое начальное расщепление называется одноионным и описывается тензором тонкого взаимодействия. Аналогичные спектры ЭПР зарегистрированы для спейсированных димеров гадолиния, содержащих в алифатическом мостике атомы N, O и S (рисунок 5.35).

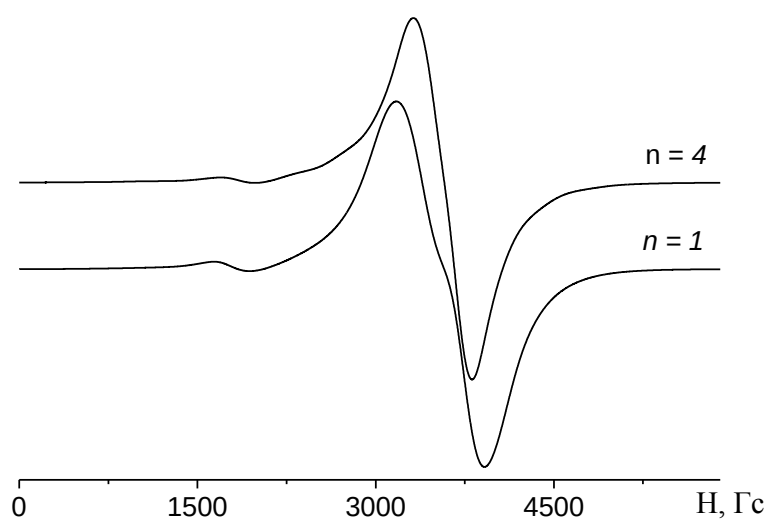


Рисунок 5.34 Спектры ЭПР димерных комплексов гадолиния с разной длиной алифатического спейсера.

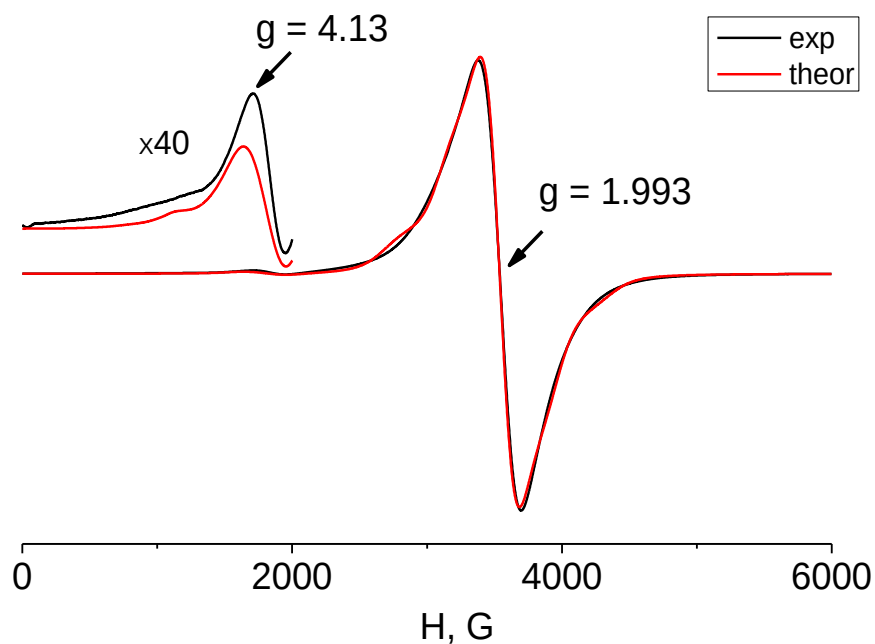


Рисунок 5.35 Спектры ЭПР димерных комплексов гадолиния с гетеро-атомом в алифатическом спейсере.

Наблюдаемые спектры удовлетворительно моделируется спиновым гамильтонианом с тонким взаимодействием, имеющим ромбическую симметрию вида:

$$\hat{H} = g\beta(S_x H_x + S_y H_y + H_z S_z) + D(S_z^2 - S(S+1)/3) + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (5.1)$$

где $\hat{S}$ – полный спин комплекса, $S = 7/2$; S_x, S_y, S_z – проекции полного спина на оси x, y, z соответственно; D, E – компоненты тензора тонкого взаимодействия, g – компонента g -тензора; H – напряженность внешнего магнитного поля. Спин-гамильтониан был диагонализирован с помощью метода Белфорда с параметрами $D = 0,0187 \text{ см}^{-1}$ и $E = 0,004 \text{ см}^{-1}$, $g = 1,993$ [392].

Магнитное поведение исследованной серии спейсерированных димеров гадолиния однотипно и указывает на слабое антиферромагнитное взаимодействие между парамагнитными центрами, типичное для димерных комплексов гадолиния [393]. Температурная зависимость $\chi_M T$ и χ_M^{-1} для комплекса **85** представлена на рисунке 5.36. Величина эффективного магнитного момента при комнатной температуре составляет $11,26 \mu_B$, медленно увеличивается до $11,39 \mu_B$ при понижении температуры до 25 К и падает до $10,55 \mu_B$ при 2 К. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости следует закону Кюри-Вейса с параметрами $C = 15,81 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\theta = 0,44 \text{ К}$. Моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости проведено в рамках модели изотропного обмена ($\hat{H} = -J \hat{S}_{Gd1} \hat{S}_{Gd2}$) с использованием уравнения (5.2).

$$\chi_M = \left(\frac{2N\beta^2 g^2}{kT} \right) \times \left(\frac{e^x + 5e^{3x} + 14e^{6x} + 30e^{10x} + 55e^{15x} + 91e^{21x} + 140e^{28x}}{1 + 3e^x + 5e^{3x} + 7e^{6x} + 9e^{10x} + 11e^{15x} + 13e^{21x} + 15e^{28x}} \right) \quad (5.2)$$

где $x = J/kT$, остальные параметры имеют обычные значения [394].

При фиксированном значении $g = 2,0$ наилучшее приближение достигается при величине параметра обменного взаимодействия $-J = 0,022(1) \text{ см}^{-1}$. Использование фиксированного значения g -фактора 1,993, рассчитанного по данным спектроскопии ЭПР, дает величину $-J$, равную $0,020(1) \text{ см}^{-1}$.

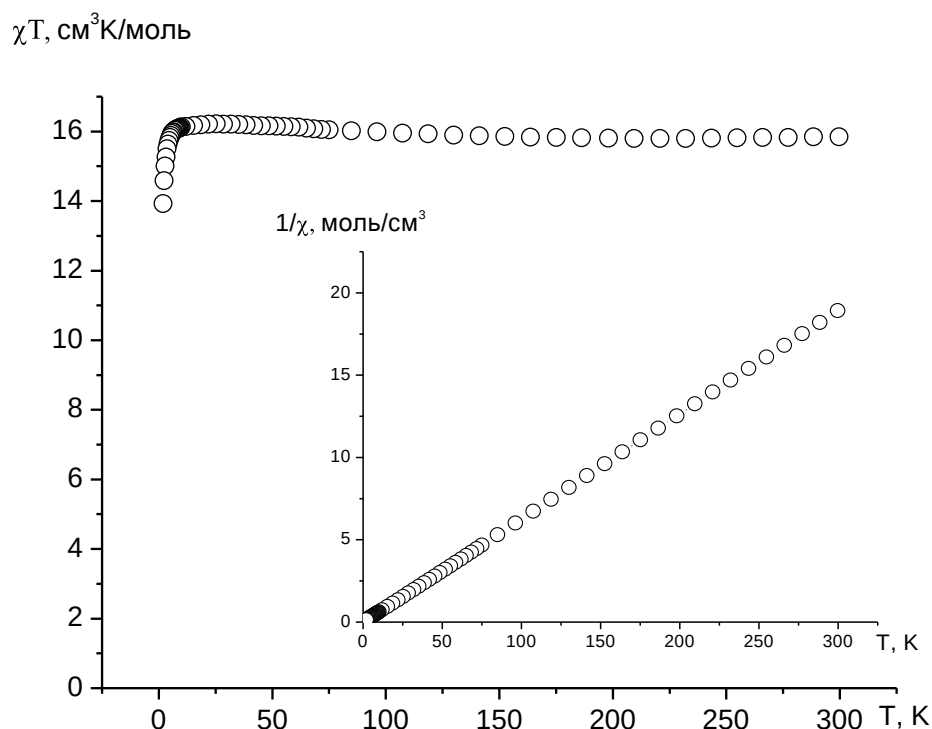


Рисунок 5.36 Температурная зависимость $\chi_M T$ и χ_M^{-1} для комплекса гадолиния с диацилгидразоном 3-метил-1-фенил-4-формил-5-гидроксипиразола и дигидразида малоновой кислоты.

Оба результата указывают на реализацию очень слабого антиферромагнитного взаимодействия между катионами гадолиния, а полученные значения обменного параметра близки к диапазону $0,04\text{--}0,11\text{ см}^{-1}$, характерному для димерных комплексов гадолиния(III) [395]. Увеличение длины полиметиленового спейсера приводит к монотонному увеличению значения величины обменного параметра $-J$ от $0,022(1)\text{ см}^{-1}$ при $n = 1$ до $0,031(1)\text{ см}^{-1}$ при $n = 4$. Введение гетероатома в полиметиленовый спейсер приводит к увеличению величины $-J$ до $0,078(2)\text{ см}^{-1}$.

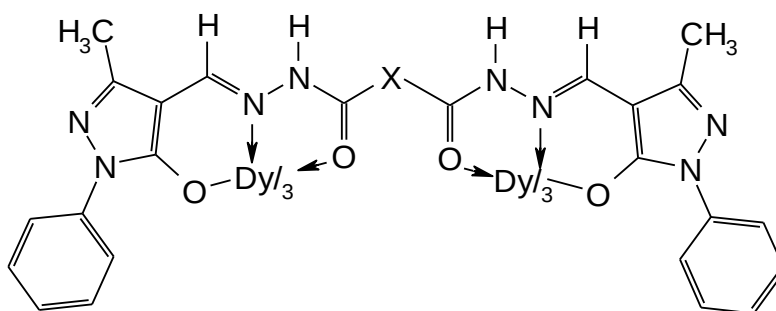
5.9 Координационные соединения диспрозия(III) с диацилгидразонами 3-метил-1-фенил-4-формил-5-она [396]

В последнее время заметно увеличился интерес исследователей к координационным соединениям катиона Dy^{3+} , значительная магнитная анизотропия которого создает благоприятные условия для конструирования молекулярных магнитов. Среди

комплексов диспрозия особое внимание привлекают полиядерные координационные соединения, поскольку внутримолекулярные взаимодействия создают дополнительные возможности для управления их магнитными свойствами [12].

Основное количество биядерных комплексов диспрозия, проявляющих свойства молекулярных магнитов, содержат центральные ионы, связанные одноатомными мостиками. Описаны единичные примеры димерных координационных соединений, в которых катионы диспрозия связаны многоатомными спейсерами [397, 398]. Среди них особый интерес вызывают димерные комплексы, содержащие в качестве лигандов спейсерированные ацилгидразоны дикарбоновых кислот. Исследования координационных соединений данного типа показывают, что изменение гибкости и длины углеводородного спейсера позволяет управлять взаимной ориентацией анизотропных осей катионов диспрозия [399].

В настоящем разделе описаны синтез, особенности строения и магнитные свойства биядерных комплексов диспрозия(III) с диацилдигидразонами дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она (H_4L). Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что взаимодействие хлорида диспрозия с диацилдигидразонами дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она приводит к образованию биядерных комплексов, в которых координационные полиэдры связаны тремя алифатическими мостиками.



92-98

Состав комплексов подтверждается данными элементного и термогравиметрического анализа (таблица 5.18).

$[Dy_2(H_2L24^1)_3] \cdot 3C_2H_5OH \cdot 16H_2O$ (92). Найдено, %: С 43,29; Н 5,30; N 14, 87.

Для $C_{81}H_{116}Dy_2N_{24}O_{31}$ ($M = 2246,95$) вычислено, %: С 43,26; Н 5,16; N 14,95.

ИК-спектр (KBr), ν_{max} , cm^{-1} : 1640, 1621, 1539, 1500.

[Dy₂(H₂L24²)₃]·2C₂H₅OH·13H₂O (93). Найдено, %: С 44,85; Н 5,04; N 15, 27.

Для С₈₂Н₁₁₀Dy₂N₂₄O₂₇ (М = 2188,92) вычислено, %: С 44,95; Н 5,03; N 15,35.

ИК-спектр (KBr), $\nu_{\text{max.}}$, см⁻¹: 1644, 1622, 1538, 1501.

[Dy₂(H₂L24³)₃]·2C₂H₅OH·15H₂O (94). Найдено, %: С 44,76; Н 5,22; N 14,90.

Для С₈₅Н₁₂₀Dy₂N₂₄O₂₉ (М = 2267,03) вычислено, %: С 45,00; Н 5,29; N 14,82.

ИК-спектр (KBr), $\nu_{\text{max.}}$, см⁻¹: 1640, 1620, 1548, 1501.

[Dy₂(H₂L24⁴)₃]·5C₂H₅OH·8H₂O (95). Найдено, %: С 48,72; Н 6,16; N 14,35.

Для С₉₄Н₁₃₀Dy₂N₂₄O₂₅ (М = 2321,21) вычислено, %: С 48,60; Н 5,60; N 14,47

ИК-спектр (KBr), $\nu_{\text{max.}}$, см⁻¹: 1644, 1620, 1544, 1501.

[Dy₂(H₂L25^{NH})₃]·16H₂O (96). Найдено, %: С 42,57; Н 4,93; N 17,35

Для С₇₈Н₁₀₇Dy₂N₂₇O₂₈ (М = 2195,87) вычислено, %: С 42,62; Н 4,87; N 17,21.

ИК-спектр (KBr), $\nu_{\text{max.}}$, см⁻¹: 1642, 1622, 1546, 1500.

[Dy₂(H₂L25⁰)₃]·2,5C₂H₅OH·18H₂O (97). Найдено, %: С 42,34; Н 5,39; N 14,35.

Для С₈₃Н₁₂₃Dy₂N₂₄O_{35,5} (М = 2350,03) вычислено, %: С 42,38; Н 5,23; N 14,30.

ИК-спектр (KBr), $\nu_{\text{max.}}$, см⁻¹: 1643, 1623, 1535, 1501.

[Dy₂(H₂L25^S)₃]·5C₂H₅OH·20H₂O (98). Найдено, %: С 41,67; Н 5,39; N 13,26.

Для С₈₈Н₁₄₂Dy₂N₂₄O₃₇S₃ (М = 2548,29) вычислено, %: С 41,46; Н 5,57; N 13,18.

ИК-спектр (KBr), $\nu_{\text{max.}}$, см⁻¹: 1640, 1621, 1539, 1500.

Таблица 5.18

Результаты термогравиметрических исследований соединений **92-98.**

Соединение (№)	Интервал температур по ДТГ, °С	Потеря массы, %	Процесс
[Dy₂(H₂L24¹)₃]·3C₂H₅OH·16H₂O (92)	70–190	19	-Solv
[Dy₂(H₂L24²)₃]·2C₂H₅OH·13H₂O (93)	70–200	15	-Solv
[Dy₂(H₂L24³)₃]·2C₂H₅OH·15H₂O (94)	70–210	16	-Solv
[Dy₂(H₂L24⁴)₃]·5C₂H₅OH·8H₂O (95)	70–220	16	-Solv
[Dy₂(H₂L25^{NH})₃]·14H₂O (96)	70–200	12	-Solv
[Dy₂(H₂L25⁰)₃]·2,5EtOH·18H₂O (97)	70–220	19	-Solv
[Dy₂(H₂L25^S)₃]·5EtOH·20H₂O (98)	70–230	23	-Solv

При образовании координационных соединений **92-98** в ИК-спектрах наблюдается смещение в область $1640\text{--}1644\text{ см}^{-1}$ полосы «амид-I», которая регистрируется для свободных лигандов при $1656\text{--}1668\text{ см}^{-1}$. Полоса валентных колебаний азометиновой группы смещается от $1610\text{--}1612$ к $1620\text{--}1623\text{ см}^{-1}$. Валентные колебания связи углерод–кислород енольной группы в свободных лигандах регистрируются при $1580\text{--}1590\text{ см}^{-1}$. При координации данная полоса смещается в область $1535\text{--}1549\text{ см}^{-1}$. Деформационные колебания NNH исследуемых ацилгидразонов проявляются при $1498\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ и при комплексообразовании практически не смещаются.

Для объективного установления строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ монокристалла, выращенного кристаллизацией соединения **88** из смеси ДМСО - метанол. При этом сольватный состав комплекса меняется, но молекулярный остов остается неизменным. Установлено, что комплекс $[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{L}^0)_3] \cdot 7,5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**88a**) имеет биядерное строение и содержит катионы диспрозия, расположенные на оси симметрии третьего порядка на расстоянии $8,135\text{ Å}$ друг от друга. Общий вид молекул и нумерация атомов представлены на рисунке 5.37. Длины связей, и валентные углы, образованных с участием катиона диспрозия приведены таблице 5.19. Молекулы метанола и воды занимают внешнесферное положение, частично разупорядочены и связаны сложной сетью водородных связей.

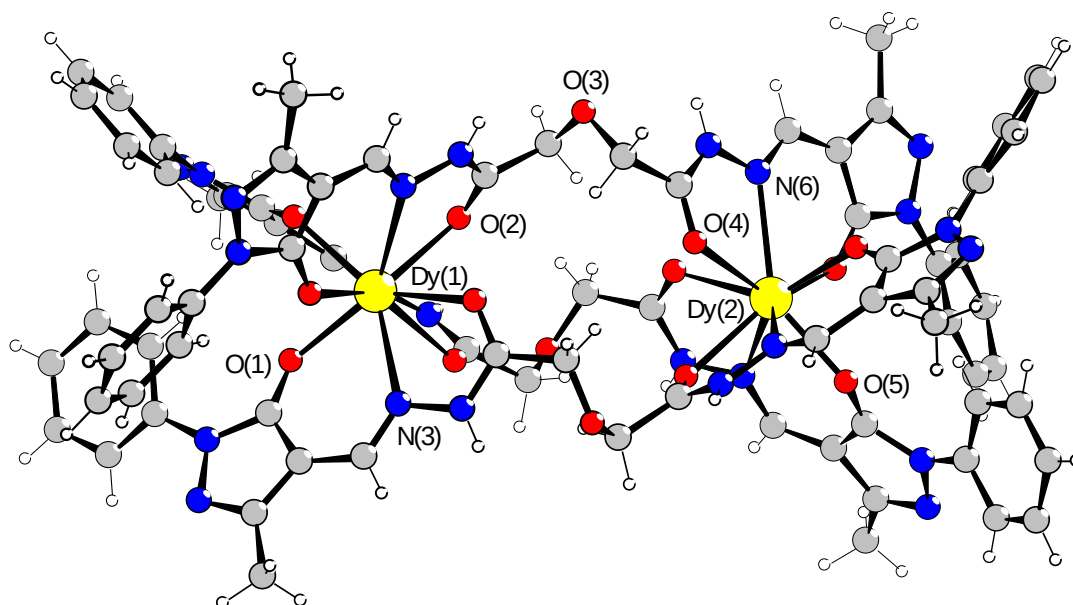


Рисунок 5.37 Общий вид и нумерация комплекса $[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{L}^{20^0})_3] \cdot 7,5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (соединение **97a**).

Таблица 5.19

Избранные длины связей и валентные углы для комплекса **97a**

Связь	d, Å	Угол	ω , град
Dy1–O1	2,317(5)	O1–Dy1–O1 ⁱ	78,3(2)
Dy1–O1 ⁱ	2,317(5)	O1–Dy1–O2 ⁱ	90,1(2)
Dy1–O1 ⁱⁱ	2,317(5)	O1 ⁱ –Dy1–O2 ⁱ	136,6(2)
Dy1–O2 ⁱ	2,456(5)	O1 ⁱⁱ –Dy1–O2 ⁱ	140,3(2)
Dy1–O2	2,456(5)	O1 ⁱⁱ –Dy1–O2	90,1(2)
Dy1–O2 ⁱⁱ	2,456(5)	O1 ⁱ –Dy1–N3 ⁱ	73,7(2)
Dy1–N3 ⁱ	2,577(7)	O1 ⁱⁱ –Dy1–N3 ⁱ	144,3(2)
Dy1–N3	2,577(7)	O2 ⁱ –Dy1–N3 ⁱ	62,9(2)
Dy1–N3 ⁱⁱ	2,577(7)	O2–Dy1–N3 ⁱ	125,6(2)

Координационные полиэдры образованы тремя эквивалентными группами атомов азота и атомов кислорода депротонированной гидразонной группировки и связаны тремя $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ мостиками. Геометрия координационного полиэдра катиона диспрозия может быть описана как слегка искаженная горизонтальная трехшапочная тригональная призма. Хелатные циклы неплоские, атом Dy(1) отклоняется от плоскости пятичленного хелатного цикла на 0,551 Å и от плоскости шестичленного цикла на 0,384 Å. Искращения хелатных циклов при атоме Dy(2) составляют 0,268 и 0,331 Å соответственно. Длины связей катионов диспрозия с енольными атомами кислорода равны 2,316 и 2,281 Å для Dy(1) и Dy(2) соответственно и находятся внутри интервала значений, характерных для феноксидов лантанидов (2,23–2,46 Å) [10]. Длины связей катионов диспрозия с амидными атомами кислорода имеют значения 2,457 и 2,425 для Dy(1) и Dy(2) соответственно. Атомы азота находятся на большем удалении от катиона диспрозия, и соответствующие длины связей равны 2,576 и 2,600 Å. Длины связей и валентные углы остальной части органического лиганда близки к обычным величинам [267].

Магнитное поведение исследуемых соединений диспрозия(III) (комплексы **92-97**) типично для комплексов данного иона [400-402]. Температурная зависимость магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента для комплекса **92**

представлена на рисунке 5.38. Величина $\mu_{\text{эфф.}}$ при комнатной температуре составляет 14,21 μ_B , медленно уменьшается до 13,92 μ_B при понижении температуры до 85 К и падает до 10,23 μ_B при 2 К. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости следует закону Кюри-Вейса с параметрами $C = 25,39 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\theta = -0,12 \text{ К}$.

Величина χT при комнатной температуре ($25,2 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$) близка к значению $28,4 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, ожидаемому для двух катионов Dy^{3+} ($^6\text{H}_{15/2}$, $S = 5/2$, $L = 5$, $g = 4/3$), сохраняется примерно постоянной до 85 К и быстро снижается до $13,10 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при охлаждении до 2 К. Это может быть вызвано как слабыми антиферромагнитными взаимодействиями между парамагнитными центрами, так и уменьшением термической заселенности возбужденных Штарковских подуровней основного состояния центрального атома.

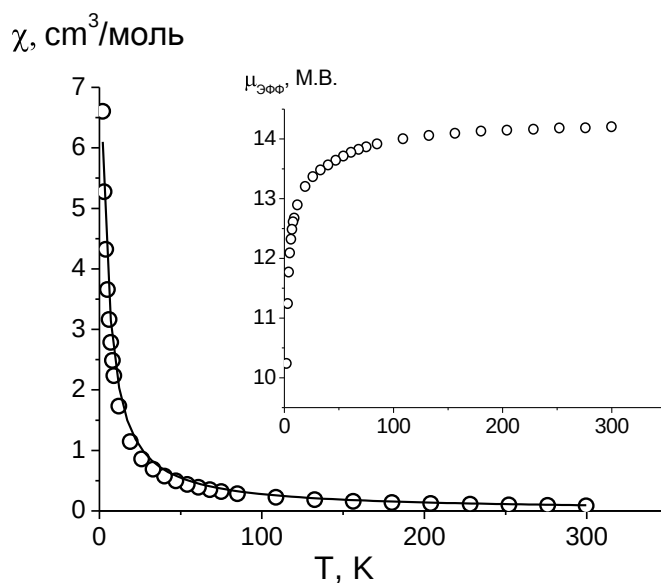


Рисунок 5.38 Температурная зависимость магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента для комплекса **92**.

Моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости комплексов **92-97** было выполнено в рамках приближенной модели, учитывающей расщепление основного состояния на m_j подуровней ($H = \Delta J_z^2$) в кристаллическом поле аксиальной симметрии с использованием уравнения (5.3) [403].

$$\chi_{\text{Dy}} = \left(\frac{N\beta^2 g^2}{4kT} \right) \times \left(\frac{225e^{-225x} + 169e^{-169x} + 121e^{-121x} + 81e^{-81x} + 49e^{-49x} + 25e^{-25x} + 9e^{-9x} + e^{-x}}{e^{-225x} + e^{-169x} + e^{-121x} + e^{-81x} + e^{-49x} + e^{-25x} + e^{-9x} + e^{-x}} \right) \quad (5.3)$$

где $x = \Delta/4kT$, Δ - параметр расщепления в нулевом поле. Остальные величины имеют обычные значения. Внутри- и межмолекулярные взаимодействия учитывались с рамках модели молекулярного поля с использованием уравнения (5.4).

$$\chi_M = \frac{\chi_{Dy}}{1 - (2zJ'/Ng^2\beta^2)\chi_{Dy}} \quad (5.4)$$

Для комплексов **92-95** при фиксированном значении $g = 1,333$ наилучшее приближение достигается при величине параметра расщепления в нулевом поле $\Delta = 0,022-0,025(1) \text{ см}^{-1}$. Использование g -фактора, как варьируемого параметра, приводит к близким результатам ($g = 1,197-1,213(3)$, $\Delta = 0,0840-0,0920(2) \text{ см}^{-1}$). Учет межионного взаимодействия приводит к ухудшению согласования с экспериментальными данными, но позволяет оценить энергию молекулярного поля zJ' как $-0,06(2) \text{ см}^{-1}$ ($\Delta = 0,236(3) \text{ см}^{-1}$). Низкая величина обменного параметра указывает на очень слабое магнитное взаимодействие между катионами диспрозия, обусловленное глубоким расположением магнитных $4f$ -орбиталей внутри электронной оболочки.

Введение гетероатомов в полиметиленовый спейсер по-разному влияет на магнитное поведение комплексов. Так, комплекс на основе оксодиуксусной кислоты (соединение **88**) характеризуются такими же значениями параметров Δ и zJ' . Для комплекса с ацилдигидразоном тиодиуксусной кислоты (соединение **89**) наблюдаются заметные отличия параметров ($g = 1,294(4)$, $\Delta = 0,1627(4) \text{ см}^{-1}$). Максимально отличаются магнитные параметры для комплекса на основе дигидразона иминодиуксусной кислоты (соединение **87**): $g = 1,40(3)$, $\Delta = 0,276(3) \text{ см}^{-1}$ и $\Delta = 0,511(5) \text{ см}^{-1}$ при $zJ' = 0,058(7) \text{ см}^{-1}$.

Одним из наиболее интересных свойств комплексов диспрозия(III) является способность к проявлению свойств молекулярного магнита. Молекулярные магниты (Single-molecule magnets, SMMs) – это высокоспиновые молекулы, которые показывают гистерезис намагничивания, аналогично макроскопическим магнитам [404]. Для доказательства возможности реализации комплексной молекулой свойств молекулярного магнита обычно исследуют кривые гистерезиса намагниченности или температурную зависимость динамической магнитной восприимчивости, иногда используют метод квантовой фазовой интерференции [405, 406].

Нами была изучена динамическая магнитная восприимчивость (АС-магнитная восприимчивость) комплекса **87** в нулевом внешнем магнитном поле с амплитудой модуляции 3 Гс в частотном диапазоне 100–10000 Гц и температурном интервале 2–6 К. Полученные данные представлены на рисунках 5.39 и 5.40. Как видно из рисунков кривые температурной зависимости внутри-фазовой (действительной части) магнитной восприимчивости слабо отличаются друг от друга, в то время как кривые внешне-фазовой магнитной восприимчивости (мнимая часть) проявляют сильную частотную зависимость, что указывает на медленную релаксацию намагниченности. Однако определить энергетический барьер и характеристическое время релаксации не удастся ввиду недостижимости максимумов на кривых в исследуемом диапазоне температур. Данная ситуация, по-видимому, вызвана квантовым туннелированием намагниченности ввиду низкого энергетического барьера релаксации и является типичной для комплексов лантанидов, проявляющих свойства молекулярных магнитов [399, 497, 408].

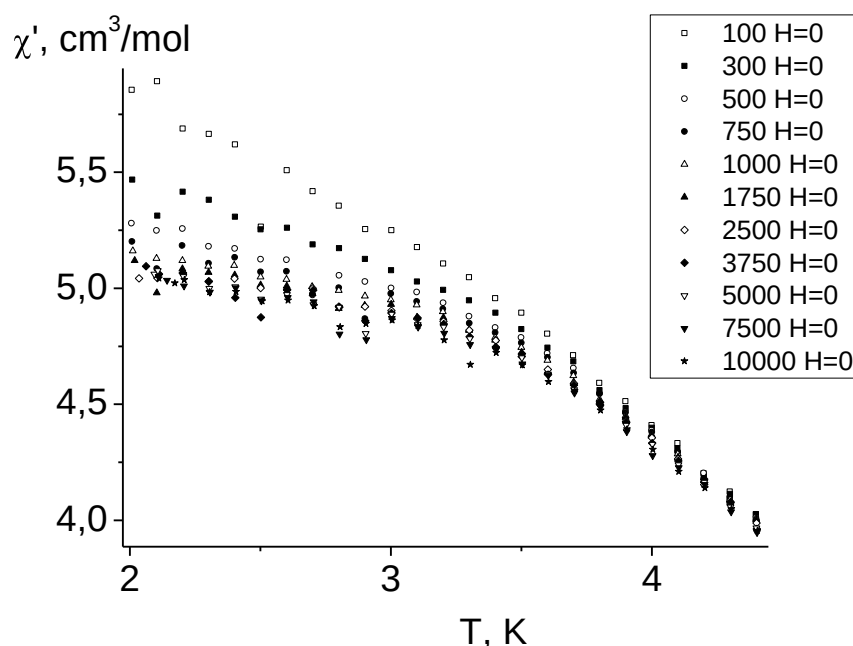


Рисунок 5.39 Температурная зависимость внутри-фазовой компоненты АС-магнитной восприимчивости (χ') для комплекса **96**.

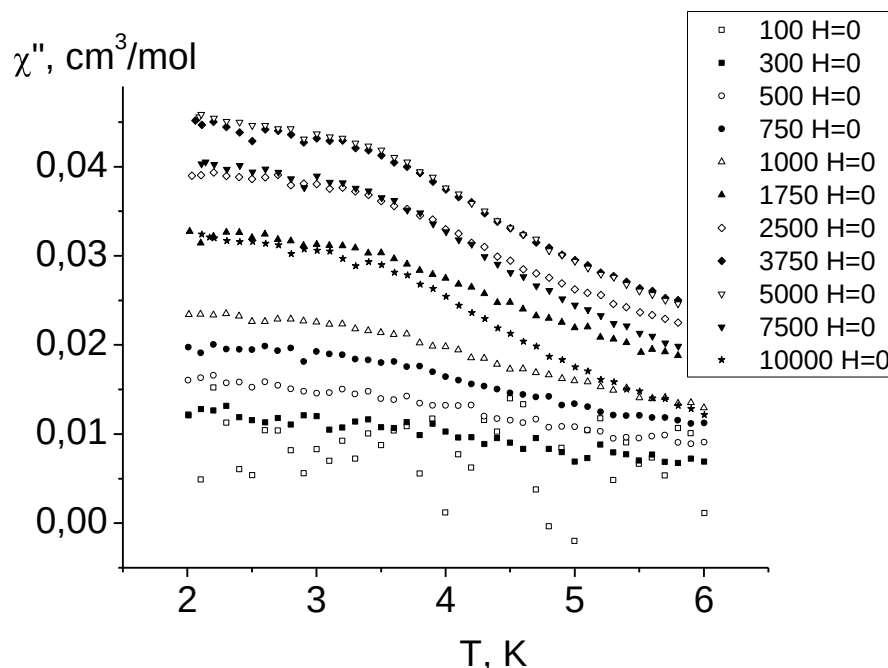


Рисунок 5.40 Температурная зависимость внешне-фазовой компоненты АС-магнитной восприимчивости (χ'') для комплекса **96**.

Известно, что ацилгидразоны проявляют ярко выраженную антимикробную и антибактериальную активность [409]. Для исследуемых координационных соединений было испытано действие на плесневые грибки. В качестве биологической матрицы использованы грецкие орехи, в качестве объектов исследования были выбраны комплексы диспрозия с разной длиной и природой углеводородного спейсера. Полученные данные представлены в таблице 5.20.

Таблица 5.20

Численность колониеобразующих единиц (КОЕ) в посевах.

Препарат	Матрица	Растворитель	$\text{Dy}(\text{H}_2\text{L}^1)_3$	$\text{Dy}(\text{H}_2\text{L}^2)_3$	$\text{Dy}(\text{H}_2\text{L}^N)_3$
КОЕ	485±35	499±45	420±35	390±30	385±40

В результате проведенных исследований установлено, что используемый растворитель (вода–ДМСО, 1 : 1) слабо стимулирует рост плесени, увеличивая число КОЕ с 485 до 499. Введение в систему 1%-ного раствора комплекса $\text{Dy}(\text{H}_2\text{L}^1)_3$ в количестве 20 мг на 1 г основы понижает численность КОЕ до 420. Препарат на основе

комплекса $Dy(H_2L^2)_3$ снижает численность КОЕ до 390. Это свидетельствует о том, что фунгицидная активность исследуемых димерных комплексов увеличивается при увеличении длины алифатического спейсера. Это может быть обусловлено увеличением липофильности молекулы, которая обеспечивает проводимость препарата через клеточную мембрану. Более высокую проницаемость через клеточную мембрану обеспечивает также использование в качестве спейсера иминодиметиленового радикала. Комплекс $Dy(H_2L^1)_3$ сопоставим по фунгицидной активности с комплексом $Dy(H_2L^2)_3$.

5.10 Заключение по материалам главы 5

В результате проведенных исследований были синтезированы и изучены координационные соединения 1-фенил-3-метил-4-формил-пиразол-5-она - интересного представителя обширного класса 4-ацилпиразолонов. Особенностью данного пиразолонна является наличие альдегидной группировки в четвертом положении, что позволяет отнести его к классу альдегидо-кетонс. Однако установлено, что, несмотря на принципиальное отличие в молекулярном строении от других представителей данного класса, исследуемый лиганд ведет себя как типичный β -дикетон, образуя устойчивые координационные соединения в депротонированной енольной форме. Снятие стерических напряжений в координационном полиэдре за счет небольшого размера атома водорода формильной группы позволяет реализовать в координационных соединениях 1-фенил-3-метил-4-формил-5-гидроксипиразола с катионами лантана(III), церия(III), празеодима(III) и неодима(III) редкую для данного класса лигандов димерную структуру с мостиковыми пиразолонатными анионами.

Как уже отмечалось, образование биядерных комплексов, в которых катионы металла связаны тремя кислородными мостиками, довольно характерно для лантанидов. Однако для β -дикетонатов лантанидов зарегистрирована только одна биядерная структура с тремя кислородными мостиками. Уменьшение радиуса центрального иона при переходе от катиона лантана к катиону самария(III) делает димерную структуру напряженной, по этой причине в комплексах данного и последующих лантанидов реализуется обычная для пиразолонатов мономерная структура с тремя или четырьмя хелатирующими лигандами. Особенностью трис-комплексов является коор-

динационная ненасыщенность катиона лантанида, которая компенсируется за счет присоединения молекул растворителя (вода, метанол, этанол). При попытках возбудить ионную люминесценцию в комплексах с низкомолекулярными дополнительными лигандами наблюдается перенос значительной части энергии возбуждения на колебательные уровни ОН-связей, что эффективно гасит процессы излучения. Использование в качестве дополнительного лиганда молекулы 1,10-фенантролина позволяет вытеснить низкомолекулярные осцилляторы из координационной сферы, что приводит к сильному увеличению интенсивности люминесценции катионов европия(III) и тербия(III), но мало влияет на интенсивность люминесценции других лантанидов.

Наиболее эффективным способом повышения эффективности люминесценции комплексов 1-фенил-3-метил-4-формил-5-гидроксипиразола оказалось введение в координационную сферу четырех хелатирующих лигандов, насыщающих координационную емкость центрального атома и вытесняющих низкомолекулярные молекулы растворителей. Это приводит к резкому увеличению интенсивности люминесценции катиона тербия(III), для которого разность энергии триплетного состояния лиганда и излучающего уровня (20430 см^{-1}) составляет всего 270 см^{-1} . Поскольку оптимальным для комплексов тербия является энергетический зазор между триплетным уровнем лиганда и излучающим уровнем $2500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ [334], полученный результат следует признать несколько неожиданным. Обычно в подобных случаях реализуется процесс обратного переноса энергии возбуждения на молекулярные орбитали лиганда с последующей молекулярной фосфоресценцией, однако в данном комплексе этот процесс подавлен, возможно, вследствие особенностей электронного строения лиганда.

Второй особенностью координационных соединений 1-фенил-3-метил-4-формил-5-гидроксипиразола является аномальное соотношение интенсивности свечимости его комплексов с самарием(III) и европием(III). Особенностью комплексов самария(III) является перенос энергии с резонансного уровня на высоко расположенные подуровни основного состояния. Этот процесс реализуется за счет безызлучательных переходов и приводит к рассеиванию энергии возбуждения и снижению квантового выхода люминесценции. Поскольку у катиона европия(III) данный процесс подавлен за счет отсутствия высоко лежащих подуровней основного состояния, интенсивность люминесценции его комплексов на 1-2 порядка выше по сравнению с интенсивностью люминесценции аналогичных комплексов самария(III). По литера-

турным данным для осуществления эффективного переноса энергии возбуждения на излучающий уровень иона европия(III) разница между триплетным уровнем органического лиганда и резонансным 5D_0 уровнем лантанида должна лежать в интервале от 2500 до 3500 см^{-1} (правило Латва) [366]. В комплексах европия с исследуемым пиразолом энергетический зазор между триплетным уровнем лиганда и излучающим уровнем центрального атома (3450 см^{-1}) лежит на верхнем пределе оптимального диапазона, что делает перенос энергии возбуждения неэффективным и вместо ожидаемой ионной люминесценции лантанида наблюдается молекулярная фосфоресценция лиганда. В то же время, энергетический зазор между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем катиона самария(III) (2780 см^{-1}) попадает в середину оптимального диапазона, что обеспечивает эффективный перенос энергии возбуждения на резонансный уровень, и, несмотря на значительное безызлучательное рассеивание энергии, интенсивность люминесценции выше по сравнению с комплексом европия.

Второй группой комплексов, изученных в данном разделе, является серия координационные соединений ацилдигидразонов предельных дикарбоновых кислот, а также имино-, оксо и тиодиуксусной кислот с 1-фенил-3-метил-4-формил-пиразол-5-оном. Отличительной чертой исследованных комплексов является наличие двух координационных полиэдров, связанных тремя алифатическими спейсерами. Гибкая структура полиметиленовых мостиков позволяет им упаковываться с образованием тройного геликата (тройной спирали) (рисунок 5.41). Подобные тройные геликаты уже были описаны ранее для анионных комплексов титана(IV) и ванадия(IV) с бисгидразонами 2,3-дигидроксibenзальдегида [410]. При изучении анионных комплексов аналогичных лигандов с лантанидами были синтезированы координационные соединения, в которых протяженные спейсеры скручены в четверную спираль [399].

Известно, что спиральные системы могут существовать в виде двух оптических изомеров [411]. В кристаллических структурах исследованных комплексов реализована рацемическая смесь энантиомеров. Закручивание спейсеров в спираль приводит к развороту хелатных узлов бинуклеирующего лиганда друг относительно друга. При этом угол разворота заметно возрастает при увеличении длины спейсера. Внедрение в алифатический спейсер гетероатома уменьшает угол разворота. При этом последний практически не зависит ни от природы гетероатома, ни от природы катиона металла (таблица 5.21).

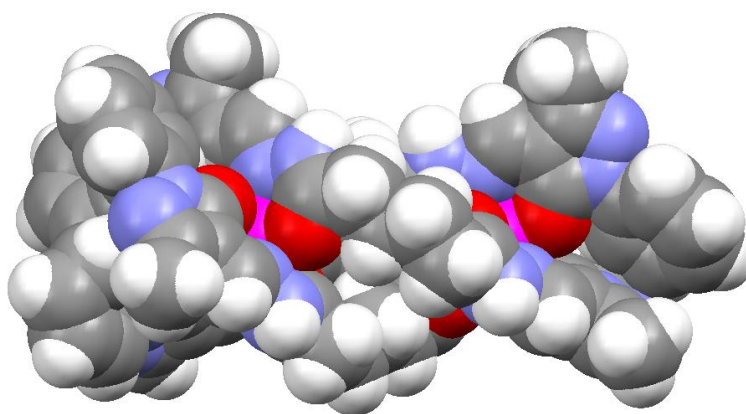


Рисунок 5.41. Упаковка спейсеров в тройную спираль в структуре комплекса **72a**.

Таблица 5.21

Углы, характеризующие ориентацию хелатных плоскостей лигандов друг относительно друга в исследованных спейсерированных димерах.

Лантанид (комплекс)	Угол N-Ln-Ln-N, град.				Угол, NCdCdN, град.
	1	2	3	Среднее значение	
Sm (72a)	74,6	74,9	76,2	75,2	2,5
La (76)	97,2	96,6	97,2	97,0	0
Gd (89a)	41,2	41,2	41,2	41,2	0
Sm (80a)	40,6	40,6	40,6	40,6	0
Eu (83a)	40,4	40,4	40,4	40,4	0
Gd (90a)	39,6	39,6	39,6	39,6	0
Dy (97a)	40,8	40,8	40,8	40,8	0
Gd (88a)	132,5	119,1	120,5	119,8*	34,6

*) рассчитано по значениям двух близких углов.

При использовании четырехзвенного полиметиленового мостика длина спейсеров не позволяет упаковать их симметрично, и один из мостиков «сломан», что понижает локальную симметрию комплексной молекулы до C_1 , однако не разрушает структуры тройного геликата. В случае молекул с локальной симметрией C_3 плоскости координационных полиэдров параллельны. Для молекулы комплекса **88a** с более низкой локальной симметрией наблюдается некомпланарность данных плоскостей.

Известно, что магнитные свойства димерных комплексов диспрозия чувствительны к взаимной ориентации главных магнитных осей ионов, для определения которых требуется квантово-механическое моделирование [399]. Полученные данные позволяют определить взаимную ориентацию магнитных осей катионов диспрозия без выполнения трудоемких расчетов.

Ранее было показано, что в спейсированных биядерных комплексах меди(II) парамагнитные центры, расположенные на расстояниях 6–10 Å, связаны слабыми обменными взаимодействиями с величиной обменного параметра $-2J$ порядка 1 см⁻¹. Магнетохимические исследования комплексов гадолиния с ацилгидразонами 1-фенил-3-метил-4-формил-пиразол-5-она показывают, что обменные взаимодействия в спейсированных биядерных комплексах лантанидов значительно слабее ($-2J = 0,02 - 0,08$ см⁻¹), что обусловлено более глубоким расположением 4f-электронов в электронной оболочке центрального атома. Но даже в этом случае интенсивность обменных взаимодействий отчетливо зависит от длины алифатического спейсера и его природы.

Исследование АС-магнитной восприимчивости одного из комплексов диспрозия, проявляющего большую магнитную анизотропию, показывает способность исследуемых координационных соединений к проявлению свойств молекулярных магнитов. Поскольку наиболее перспективной областью применения молекулярных магнитов является конструирование квантовых компьютеров [412], данный результат заслуживает повышенного внимания.

Спектральной особенностью исследуемых лигандов является наличие относительно низко расположенного триплетного уровня (19400–20700 см⁻¹), что не позволяет использовать их для возбуждения люминесценции катионов тербия(III) и диспрозия(III). В то же время, лигандные системы данного типа выступают в качестве

высокоэффективной фотоантенны в комплексах самария(III) и неодима(III). В спектрах люминесценции комплексов данных лантанидов с исследуемыми лигандами наблюдаются характерные узкие полосы излучения. При этом четко прослеживается зависимость интенсивности люминесценции от длины алифатического спейсера. Увеличение длины спейсера вначале приводит к возрастанию интенсивности люминесценции, которая начинает уменьшаться, пройдя через максимум при $n = 2$ (Sm) или 3 (Nd). Данную закономерность можно объяснить переносом части энергии возбуждения на колебания гибкого полиметиленового спейсера. Значительный вклад в процессы тушения люминесценции может вносить рассеивание энергии возбуждения на валентных колебаниях CH_2 -групп. Таким образом, использование углеводородного спейсера позволяет регулировать светимость однотипных комплексов самария и неодима в небольших пределах. Следует отметить, что введение гетероатома в алифатический спейсер слабо влияет на люминесцентные свойства комплексов самария, но заметно отражается на интенсивности люминесценции комплексов неодима.

В координационных соединениях ацидигидразонов 1-фенил-3-метил-4-формил-5-гидроксипиразола также наблюдается anomальное соотношение интенсивности светимости самария(III) и европия(III). Согласно правилу Латва для эффективного переноса энергии возбуждения на излучающий уровень иона европия(III) разница между триплетным уровнем органического лиганда и резонансным $^5\text{D}_0$ уровнем лантанида должна лежать в интервале от 2500 до 3500 см^{-1} . В комплексах европия с исследуемыми дигидразонами алифатических дикарбоновых кислот ширина энергетического зазора для лиганда $\text{H}_4\text{L24}^1$ меньше оптимальных значений (2400 см^{-1}), в то время как для лигандов $\text{H}_4\text{L24}^2 - \text{H}_4\text{L24}^4$ (3370–3450 см^{-1}) она находится на верхней границе оптимального диапазона. Однако перенос энергии возбуждения неэффективен и вместо ожидаемой ионной люминесценции лантанида наблюдается молекулярная фосфоресценция лиганда. Это свидетельствует о том, что данного класса лигандов верхняя граница оптимального диапазона расположена ниже значения, определяемого правилом Латва.

Энергетический зазор между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем катиона самария(III) (1850–2900 см^{-1}) обеспечивает эффективный перенос энергии возбуждения на резонансный уровень, и, несмотря на значительное безызлу-

чательное рассеивание энергии возбуждения, интенсивность люминесценции комплексов самария выше по сравнению с комплексами европия.

Таким образом, ацилдигидразоны 1-фенил-3-метил-4-формил-пиразол-5-она являются уникальными лигандами, которые позволяют селективно инициировать люминесценцию катионов самария(III). Это позволяет рекомендовать их как реактивы для качественного и количественного определения самария на фоне остальных лантанидов, в том числе европия.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что использование эффектов спейсерирования координационных полиэдров в комплексах лантанидов с ацилдигидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она позволяет управлять рядом свойств, среди которых:

- люминесцентная активность;
- магнитное поведение;
- фунгицидная активность.

ВЫВОДЫ

В диссертационной работе на примере комплексов меди(II) и лантанидов с ацилгидразонами дикарбоновых кислот изучено влияние эффектов спейсерирования координационных полиэдров на магнитные и спектральные свойства координационных соединений. Разработаны и апробированы общие методы синтеза биядерных комплексов на основе ацилгидразонов дикарбоновых кислот и салицилового альдегида, а также его структурных аналогов. Исследованы особенности молекулярной и кристаллической структуры синтезированных соединений, а также их магнитные и люминесцентные характеристики. Показано, что варьирование длины и природы спейсера позволяет управлять энергией обменных взаимодействий между парамагнитными центрами в биядерных комплексах меди(II) и интенсивностью ионной люминесценции биядерных комплексов лантанидов.

1. Синтезирована серия спейсерированных биядерных комплексов меди(II) с салицилиденгидразонами N-защищенных аминокдикарбоновых кислот и иминодиуксной кислоты, а также γ -салицилидениминоглутаровой кислоты, ароматических дикарбоновых кислот и 1,4-циклогександикарбоновой кислоты. В результате рентгеноструктурного исследования полученных комплексов обнаружено образование феноксидных мостиков, связывающих катионы меди и приводящих к организации димерных или полимерных кристаллических структур, а также дополнительное взаимодействие координационных полиэдров, приводящее к образованию скорпионатных структур, сближающих парамагнитные центры.

2. В спектрах ЭПР жидких растворов ряда исследуемых спейсерированных биядерных комплексов меди(II) наблюдается сверхтонкая структура из семи линий за счет обменного взаимодействия неспаренных электронов с двумя магнитноэквивалентными ядрами меди. Повышение температуры растворов позволяет зафиксировать семь линий в спектрах ЭПР соединений с плохо разрешенной сверхтонкой структурой. Проанализированы возможные каналы обменных взаимодействий между парамагнитными центрами спейсерированных димеров. Показано, что наиболее вероятным является канал сверхобмена через углеводородный спейсер, связывающий координационные полиэдры.

3. Зафиксирована перестройка сверхтонкой структуры из четырех линий в СТС из семи линий в спектрах ЭПР растворов биядерных комплексов меди(II) с алифатическим и ароматическим спейсером при повышении температуры, что указывает на важную роль динамических эффектов в углеводородном спейсере при организации каналов сверхобмена между парамагнитными центрами.

4. Исследование температурных зависимостей магнитной восприимчивости показывает, что энергия обменного взаимодействия между парамагнитными центрами в спейсированных комплексах меди(II) сопоставима с энергией межмолекулярного взаимодействия. Результаты криомагнетохимических исследований комплексов меди с ацилгидразонами трифторацетилацетона и 1,3- и 1,4-бензолдикарбоновой кислот, а также 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты позволяет сделать выбор в пользу механизма делокализации спиновой плотности по протяженным молекулярным орбиталям комплекса, включающим атомные орбитали катионов меди(II).

5. Изучены координационные соединения лантана и ряда лантанидов (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} и Yb^{3+}) с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолон-5-ом (HL) состава $\text{LnL}_3 \cdot n\text{Solv}$. По данным рентгеноструктурного анализа 3-метил-4-формил-1-фенилпиразол-5-он координируется катионом металла в депротонированной енольной форме, образуя устойчивые шестичленные металлоциклы с делокализованными двойными связями, типичными для β -дикетонатов. В отличие от изученных ранее 4-ацилпиразолонов, 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолон-5-ом способен к образованию устойчивых димерных комплексов, связывая катионы металла кислородными мостиками трех бинуклеирующих лигандов. Высокая стабильность хелатных циклов, образованных 3-метил-4-формил-1-фенилпиразол-5-оном, позволяет синтезировать с высоким выходом, структурно и спектрально охарактеризовать устойчивые тетракис-(4-формилпиразолон-5-ато) лантанидатные кислоты - $[\text{H}_3\text{O}][\text{LnL}_4]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Tb}$).

6. Вытеснение молекул растворителя (вода, низкомолекулярные спирты) из координационной сферы при образовании аддуктов с 1,10-фенантролином позволяет увеличить интенсивность фотолюминесценции комплексов европия и тербия. Образование анионных тетракис-комплексов $[\text{LnL}_4]^-$ значительно увеличивает интенсивность люминесценции комплексов самария и тербия с 3-метил-4-формил-1-

фенилпиразол-5-оном. Максимальное увеличение светимости и высокий квантовый выход люминесценции зарегистрированы для комплексов тербия(III).

7. Особенностью исследованной серии 4-ацилпиразолонатов-5 является необычное соотношение интенсивности люминесценции изоструктурных комплексов самария(III) и европия(III). Причиной наблюдаемой аномалии является низкая эффективность переноса энергии с триплетного уровня лиганда на резонансные уровни европия(III) из-за большой величины энергетического зазора между ними (3450 см^{-1}). Энергетический зазор между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем самария(III) имеет оптимальное значение, поэтому, несмотря на значительное безызлучательное рассеивание энергии на возбужденных подуровнях основного состояния, интенсивность люминесценции комплекса самария выше по сравнению с комплексом европия.

8. Синтезирована и изучена серия координационных соединений неодима(III), самария(III), европия(III), гадолиния(III) и диспрозия(III) с ацилдигидразонами предельных дикарбоновых кислот, имино-, оксо-, а также тиодиуксусной кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она (H_4L). Изучено молекулярное строение и кристаллическая структура восьми комплексов лантанидов с ацилдигидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она. Установлено, что:

- комплексы построены из дискретных молекул $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{L})_3$, в которых два координационных полиэдра расположены на расстоянии 6,67–8,69 Å и связаны тремя углеводородными спейсерами, упакованными в тройную спираль (тройной геликат);
- гидразонные фрагменты лигандов координированы в амидной форме, ацилпиразольный фрагмент связан с катионом металла в депротонированной енольной форме;
- координационный полиэдр лантанида может быть описан как слегка искаженная горизонтальная трехшапочная тригональная призма, основания которой образовано атомами кислорода, а атомы азота образуют вершины.

9. В спектрах люминесценции комплексов неодима(III) и самария(III) с ацилдигидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она регистрируются узкие полосы излучения. При наращивании алифатического спейсера до 2-3 CH_2 -звеньев интенсивность люминесценции возрастает и снижается, пройдя через максимум, при вве-

дении дополнительных метиленовых групп. Особенностью исследованной серии координационных соединений является более интенсивная люминесценция комплексов самария(III) по сравнению с изоструктурными комплексами европия(III). Причиной наблюдаемой аномалии является низкая эффективность переноса энергии на резонансные уровни европия из-за отклонения ширины энергетического зазора между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем лантаниды от оптимальных значений.

10. По данным магнетохимического исследования спейсерированных биядерных комплексов гадолиния(III) парамагнитные центры связаны слабым обменным взаимодействием антиферромагнитного типа, интенсивность которого зависит от длины и природы спейсера. Для координационных соединений исследуемых лигандов с катионами диспрозия(III) наблюдается характерная частотная зависимость внешне-фазовой намагниченности, что указывает на медленную релаксацию намагниченности и проявление свойств молекулярного магнита.

11. Изменение длины и природы алифатического спейсера в комплексах диспрозия(III) с ацилдигидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она позволяет регулировать фунгицидную активность координационных соединений.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Тезисы докладов, 4-7 сент. 2007 г. Одесса. - 783 с.
2. XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Тезисы докладов, 15-19 июля 2009 г. Санкт-Петербург. – 652 с.
3. XXV Чугаевская конференция по координационной химии. Тезисы докладов, 6-11 июня 2011 г. Суздаль. - 563 с.
4. XXV Чугаевская конференция по координационной химии. Тезисы докладов, 6-10 октября 2014 г. Казань. - 757 с.
5. Optical sensitization and upconversion in discrete polynuclear chromium–lanthanide complexes / L. Aboshyan-Sorgho, M. Cantuel, S. Petoud [et al.] // *Coord. Chem. Rev.* - 2012. - V. 256, No 15-16. - P. 1644 - 1663.
6. Coordination chemistry of *N,N'*-bis(coordinating group substituted) oxamides: a rational design of nuclearity tailored polynuclear complexes / R. Ruiz, J. Faus, F. Lloret [et. al.] // *Coord. Chem. Rev.* - 2000. - V. 193–195. - P. 1069 - 1117.
7. Polynuclear Ni^{II} and Mn^{II} azido bridging complexes. Structural trends and magnetic behavior / J. Ribas, A. Escuer, M. Monfort [et al.] // *Coord. Chem. Rev.* - 1999. - V. 193-195. - P. 1027 - 1068.
8. Jiang H-L. Interpenetration control in metal–organic frameworks for functional applications / H-L. Jiang, T.A. Makal, H-C. Zhou // *Coord. Chem. Rev.* – 2013. - V. 257, No 15-16. - P. 2232 - 2249.
9. Wang D. Dendritic catalysis - Basic concepts and recent trends / D. Wang, D. Astruc // *Coord. Chem. Rev.* - 2013 – V. 257, No 15-16. – P. 2317 - 2334.
10. Kumar N. Recent developments of fluorescent probes for the detection of gasotransmitters (NO, CO and H_2S) / N. Kumar, V. Bhalla, M. Rumar // *Coord. Chem. Rev.* - 2013. – V. 257, No 15-16. – P. 2335 - 2347.
11. Pradeep C.P. Coordination and supramolecular aspects of the metal complexes of chiral *N*-salicyl- β -amino alcohol Schiff base ligands: Towards understanding the roles of weak interactions in their catalytic reactions / C.P. Pradeep, S.K. Das // *Coord. Chem. Rev.* - 2013. - V. 257, No 11-12. - P. 1699 - 1715.
12. Zhang P. Recent advances in dysprosium-based single molecule magnets: Struc-

- tural overview and synthetic strategies / P. Zhang, Y.-N. Guo, J. Tang // *Coord. Chem. Rev.* - 2013. - V. 257, No 11-12. - P. 1728 - 1763.
13. Leung C-H. Bioactive iridium and rhodium complexes as therapeutic agents / C-H. Leung, D. S-H. Cheng, D-L. Ma // *Coord. Chem. Rev.* - 2013. - V. 257, No 11-12. - P. 1764 - 1776.
 14. Kirillov A.M. Multicopper complexes and coordination polymers for mild oxidative functionalization of alkanes / A.M. Kirillov, M.V. Kirillova, A.J.L. Pombeiro // *Coord. Chem. Rev.* - 2012. - V. 256, No 23-24. - P. 2741 - 2759.
 15. Desbouisa D. Copper(II), zinc(II) and nickel(II) complexes as nuclease mimetics / D. Desbouis, I.P. Troitsky, M.J. Belousoff // *Coord. Chem. Rev.* - 2012. - V. 256, No 11-12. - P. 897 - 937.
 16. Brooker S. Nano-magnetic materials: spin crossover compounds vs. single molecule magnets vs. single chain magnets / S. Brooker, J.A. Kitchen // *Dalton Trans.* - 2009. - V. 38, No 36. - P. 7331 - 7340.
 17. Карлин Р. Магнетохимия / Р. Карлин - М.: Мир, 1989. - 400 с.
 18. Ракитин Ю.В. Современная магнетохимия / Ю.В. Ракитин, В.Т. Калинин - СПб.: Наука, 1994. - 276 с.
 19. Калинин В.Т. Современная магнетохимия обменных кластеров / В.Т. Калинин, Ю.В. Ракитин, В.М. Новоторцев // *Успехи химии.* - 2003. - Т. 72, № 12. - С. 1123 - 1139.
 20. Larin G.M. Weak Spin-Spin Exchange Coupling in Copper(II) Dimers with Long Copper-Copper Distances / G.M. Larin, V.F. Shul'gin // *Rus. J. Inorg. Chem.* - 2006. - V. 51. - Suppl. 1. - P. S28 - S48.
 21. Ларин Г.М. Обменные взаимодействия в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразами предельных дикарбоновых кислот / Г.М. Ларин, В.В. Минин, В.Ф. Шульгин // *Успехи химии.* - 2008. - Т. 77, № 5. - С. 477 - 491.
 22. Very long-Distance Magnetic Coupling in Dicopper(II) Metallacyclophane with Extended π -Conjugated Diphenylene Bridges / M. Castellano, F.R. Fortea-Perez, S-E. Stiriba [et al.] // *Inorg. Chem.* - 2011. - V. 50. - P. 11279 - 11281.
 23. Ability of terephthalate (ta) to mediate exchange coupling in ta-bridged copper(II), nickel(II), cobalt(II) and manganese(II) dinuclear complexes / J. Cano, G. De Munno, J.L. Sanz [et al.] // *Dalton Trans.* - 1997, No 11. - P. 1915 - 1923.

24. Launay J-P. Long-distance intervalence electron transfer / J-P. Launay // Chem. Soc. Rev. - 2001. – V. 30. – P. 386 – 397.
25. Robertson N. A comparison of potential molecular wires as components for molecular electronics / N. Robertson and A.C. McGowan // Chem. Soc. Rev. – 2003. – V. 32. – P. 96 - 103.
26. Long-distance magnetic coupling in dinuclear copper(II) complexes with oligo-para-phenylenediamine bridging ligands / J. Ferrando-Soria, M. Castellano, C. Yuste [et al.] // Inorg. Chim. Acta. - 2010. – V. 363, No 8. – P. 1666 - 1678.
27. Smith T.D. The Determination of Structural Properties of Dimeric Transition Metal Ion Complexes from EPR Spectra / T.D. Smith, J.R. Pilbrow // Coord. Chem. Rev. - 1974. -V. 13, No 2-3. - P. 173 - 278.
28. Воронкова В.К. Парамагнитный резонанс обменных кластеров / В.К. Воронкова, Л.В. Мосина, Ю.В. Яблоков. – М.: Наука, 1988. -181 с
29. Hoffmann S.K. Weak Long-Distance Superexchange Interaction and its Temperature Variations in Copper(II) Compounds Studied by Single Crystal EPR / S.K. Hoffmann, W. Hilczner, J. Goslar // Appl. Magn. Res. – 1994. – V. 7. – P. 289 – 321.
30. Терней А. Современная органическая химия / А. Терней – М.: Мир, 1981. – 651 с.
31. Novel Alkali-Metal Coordination in Phenoxide: Powder Diffraction Results on C_6H_5OH ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) / R.E. Dinnebier, M. Pink, J. Sieler [et al.] // Inorg. Chem. – 1997. – V. 36, No 16. – P. 3398 - 3401.
32. Structure and Reactivity of Sodium Phenoxide – Following the Course of the Kolbe – Schmidt Reaction / M. Kunert, E. Dinjus, M. Nauck [et al.] // Chem. Ber. – 1997. – V. 130, No 10. – P. 1461 - 1465.
33. Jörcchel P. Die Verbindung Natriumphenolat. 2 Phenol im binären System ihrer Komponenten / P. Jörcchel, J. Sieler // Z. Anorg. Allg. Chem. - 1995. - V. 621, No 6. - P. 1058 - 1062.
34. Powder Structure Solutions of the Compounds Potassium Phenoxide – Phenol / R.E. Dinnebier, M. Pink, J. Sieler [et al.] // Inorg. Chem. – 1998. – V. 37, No 19. – P. 4996 - 5000.
35. Pink M. Diverse coordination modes in solvated alkali metal phenolates: The crys-

- tal structures of rubidium phenolate·3phenol and cesium phenolate·2phenol / M. Pink, J. Sieler // *Inorg. Chim. Acta.* – 2007. – V. 360, No 3. – P. 1221 - 1225.
36. Розанцев Э.Г. Органическая химия свободных радикалов / Э.Г. Розанцев, В.Д. Шолле. – М.: Химия, 1979. – 344 с.
 37. Co^{III} and Cu^{II} complexes of reduced Schiff bases: Generation of phenoxyl radical species / F. Thomas, H. Arora, C. Philouze [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* - 2010. – V. 363, No 12. – P. 3122 - 3130.
 38. Zinc(II)–phenoxyl radical complexes: Dependence on complexation properties of Zn–phenolate species // Y. Shimazaki, T. Yajima, T. Shiraiwa [et al.] // *Inorg. Chim. Acta* - 2009. – V. 362, No 7. – P. 2467 - 2474.
 39. Lyons C.T. Recent advances in phenoxyl radical complexes of salen-type ligands as mixed-valent galactose oxidase models / C.T. Lyons, T.D.P. Stack // *Coord. Chem. Rev.* – 2013. – V. 257, No 2. – P. 528 - 540.
 40. Synthesis and structural characterization of two monomeric potassium phenolates / M.L. Cole, L.T. Higham, P.C. Junk [et al] // *Inorg. Chim. Acta.* – 2005. – V. 358, No 11. – P. 3159 - 3164.
 41. Kunkely H. Optical properties of bis(2,6-diphenylphenolate)niobium(V) trichloride. Luminescence from a phenolate to metal charge transfer state / H. Kunkely, A. Vogler // *J. Photochem. and Photobiology A: Chemistry.* – 2004. - V. 162, No 2-3. - P. 633 - 635.
 42. Jana A. Syntheses, crystal structures, magnetochemistry and electrochemistry of macrocyclic dicopper(II) complexes: Monodentate behavior of a potentially chelating ligand / A. Jana, S. Mohanta // *Inorg. Chim. Acta.* – 2013. – V. 405. – P. 265 - 273.
 43. Reactions between Cu(II) halide complexes of 2,2'-dipyridylamine and nitrophenolates. X-ray diffraction structure of the [bis(2,2'-dipyridylamine)di(p-nitrophenolato)di(μ-methoxo)dicopper(II)], [Cu(dipyam)(pnp)(μ-OCH₃)]₂, a dimeric complex containing axial phenoxo ligands in square-pyramidal arrangements / A. Camus, A. Facchinetti, N. Marsich [et al.] // *Inorg. Chim. Acta* – 2003. – V. 349. – P. 128 - 134.
 44. Structures and properties of octaethylporphinato(phenolate) iron(III) complexes

- with NH...O hydrogen bonds: modulation of Fe–O bond character by the hydrogen bond / D. Kanamori, Y. Yamada, A. Onoda [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 2005. – V. 358, No 2. – P. 331 - 338.
45. Справочник химика / Ред: Никольский Б.П. и др., 3-е изд. - Л.: Химия, 1971. - Т. 2. – 1168 с.
 46. Lehtonen A. Preparation and crystal structures of new phenoxide derivatives of tungsten(VI) oxytetrachloride / A. Lehtonen, R. Sillanpa // *Polyhedron.* – 2002. – V. 21, № 3 – P. 349 – 352.
 47. Synthesis and crystal structures of cerium(IV) complexes with 8-quinolinolate and amine bis(phenolate) ligands / L. Li, F. Yuan, T. Li [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 2013. – V. 397. - P 69 – 74.
 48. Huang T.-L. Aluminium complexes containing pyrazolyphenolate ligands as catalysts for ring opening polymerization of ϵ -caprolactone / T.-L. Huang, C.-T. Chen // *J. Organomet. Chem.* – 2013. - V. 725. - P. 15 – 21.
 49. Syntheses, crystal structure, spectroscopic, redox and magnetic properties of oxo- and carboxylato-bridged polynuclear iron(III) complexes with phenolate and pyridine-substituted benzimidazole ligands / A.K. Dutta, S.K. Maji, S. Dutta [et al.] // *Polyhedron.* – 2012. – V. 44. – P. 34 - 43.
 50. Magnesium and zinc complexes containing pendant pyrazolyphenolate ligands as catalysts for ring opening polymerisation of cyclic esters / C.-T. Chen, C.-C. Hung, Y.-J. Chang [et al.] // *J. Organomet. Chem.* – 2013. – V. 738. - P. 1 - 9.
 51. Balashova T.V. Lanthanide phenolates with heterocyclic substituents. Synthesis, structure and luminescent properties / T.V. Balashova, A.P. Pushkarev, V.A. Ilichev [et al.] // *Polyhedron.* - 2013. – V. 50. – P. 112 – 120.
 52. O,N-Chelated germanium, tin and lead compounds containing 2-[N,N-(dimethylamino)methyl]phenolate as ligand / M. Novotný, Z. Padelková, J. Holecek [et al.] // *J. Organomet. Chem.* - 2013 – V. 733. - P. 71 - 78.
 53. Metal complexes involving indole rings: Structures and effects of metal–indole interactions / Y. Shimazaki, T. Yajima, M. Takanic // *Coord. Chem. Rev.* – 2009. – V. 253. – P. 479 - 492.
 54. Mishra H. Half-sandwich η_6 -benzene Ru(II) complexes of phenolate-based pyridylalkylamine/alkylamine ligands: Synthesis, structure, and stabilization of one-

- electron oxidized species / H. Mishra, R. Mukherjee // J. Organomet. Chem. – 2007. - V. 692. - P. 3248 – 3260.
55. Basulia F. Chemistry of 2-(aryloxy)phenolate complexes of osmium. Synthesis, structure and redox properties / F. Basulia, S-M. Peng, S. Bhattacharya // Polyhedron. – 1999. – V. 18. – P. 391 - 402.
 56. Lehtonen A. Dioxomolybdenum(VI) complexes with tri- and tetradentate amino-bis(phenolate)s / A. Lehtonen, R. Sillanpää // Polyhedron. 2005. – V. 24, № 3-4. – P. 257 – 265.
 57. Structure and C-C cross-coupling reactivity of iron(III) complexes of halogenated amine-bis(phenolate) ligands // A.M. Reckling, D. Martin, L.N. Dawe [et al.] // J. Organomet. Chem. – 2011. – V. 696. - P. 787 - 794.
 58. Ta(V) complexes of a bulky amine tris(phenolate) ligand: steric inhibition vs. chelate effect / S. Groysman, S. Segal, I. Goldberg [et al.] // Inorg. Chem. Commun. – 2004. – V. 7, № 8. – P. 938 – 941.
 59. Lehtonen A. Alkoxo, chlorido, and methyl derivatives of oxidomolybdenum(VI) complexes with tetradentate [O₃N]-type ligands / A. Lehtonen, R. Sillanpää // Polyhedron. - 2007. - V. – 26, № 18. - P. 5293 – 5300.
 60. Complexes of an aminebis(phenolate) [O,N,O] donor ligand and EPR studies of isoelectronic, isostructural Cr(III) and Mn(IV) complexes // T. Weyhermüller, T. K. Paine, E. Bothe [et al.] // Inorg. Chim. Acta. – 2002. - V. – 337. - P. 344 - 356.
 61. Boyle T.J. Advanced in Structurally Characterized Lanthanide Alkoxide, Aryloxide, and Silyloxide Compounds // T.J. Boyle, L.A.M. Ottley // Chem. Rev. - 2008. - V. 108. - P. 1896 – 1917.
 62. Hitchcock P.B. Three- and Four-co-ordinate, Hydrocarbon – Soluble Aryloxides of Scandium, Yttrium, and the Lanthanoids: X-Ray Crystal Structure of Tris(2,6-di-*t*-butyl-4-methylphenoxo)scandium / P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, A. Singh // Chem. Commun. – 1983, No 24. - P. 1499 - 1501.
 63. Stecher H.A. Synthesis, structure, and reactivity of tricoordinate cerium(III) aryloxides. The first structurally characterized monomeric Ln(OR)₃ complexes / H.A. Stecher, A. Sen, A.L. Rheingold // Inorg. Chem. – 1988. V. 27, No 7. – P. 1130 - 1132.
 64. Spektroskopische und strukturelle Charakterisierung von Tris(2,6-di-*t*-butyl-

- phenolato)lanthanid(III) ($\text{Ln}(\text{OAr}')_3$; $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) sowie parametrische Analyse des Kristallfeld-Aufspaltungsmusters von $\text{Nd}(\text{OAr}')_3$ / H-D. Amberger, H. Reddmann, C. Guttenberger [et al.] // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 2003. – Bd. 629, No 9. – S. 1522 - 1534.
65. Synthesis and Characterization of a Family of Structurally Characterization Dysprosium Alkoxides for Improved Fatigue-Resistance Characteristics of PdyZT Thin Films / T.J. Boyle, S.D. Bunge, P.G. Clem [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44, No 5. – P. 1588 - 1600.
 66. Evans W.J. Substituent effects in the formation of aryloxide-bridged europium complexes / W.J. Evans, M.A. Greci, J.W. Ziller // *Daltone Trans.* - 1997, № 17. – P. 3035 - 3040.
 67. Europium(II) and ytterbium(II) aryloxide chemistry: synthesis and crystal structure of $[\text{Eu}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Bu}^t_{2-2,6})_2(\text{THF})_3] \cdot 0.75\text{C}_7\text{H}_8$ and $[\text{Yb}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Bu}^t_{2-2,6})_2(\text{NCMe})_4]$ / J. Carretas, J. Branco, J. Marcalo [et al.] // *Polyhedron.* – 2003. – V. 22, No 11. – P. 1425 - 1429.
 68. Structurally Characterized Erbium Alkoxides for Use as an Amphoteric Dopant in PErZT Ceramic Thin Film and Nanoparticles / T.J. Boyle, L.A.M. Ottley, L.N. Brewer [et al.] // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2007, No 24. – P. 3805 - 3815.
 69. Deacon G.B. Hydrocarbon-soluble, polymetallic, lanthanoid aryloxides constructed utilising ligands with distal Bu^t groups / G.B. Deacon, C.M. Forsyth, R. Harika // *J. Mater. Chem.* - 2004. – V. 14. – P. 3144 - 3149.
 70. Butcher R.J. Ammoniacal Synthesis of Lanthanum Aryloxide Complexes and Observation of a Unique Interconversion between Oxygen- and η -Arene-Bridged Dimeric Species. X-ray Crystal Structures of $\text{La}_2(\text{OAr})_6(\text{NH}_3)_n$ ($n = 0, 2$), $\text{La}(\text{OAr})_3(\text{NH}_3)_4$, and $\text{La}(\text{OAr})_3(\text{THF})_2$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-i-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) / R.J. Butcher, D.L. Clark, S.K. Grumbine // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34, № 22. – P. 5468 - 5476.
 71. Boyle T.J. Synthesis and Structural Characterization of a Series of Carboxylic Acid Modified Cerium(III) Alkoxides / T.J. Boyle, L.J. Tribby, S.D. Bunge // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2006, No 22. – P. 4553 - 4563.
 72. Synthesis, Properties, and X-ray Structures of the Lanthanide η^6 -Arene-Bridged Aryloxide Dimers $\text{Ln}_2(\text{O-2,6-i-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_6$ and Their Lewis Base Adducts $\text{Ln}(\text{O-2,6-i-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3(\text{THF})_2$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$) / D.M. Barnhart, D.L.

- Clark, J.C. Gordon [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1994. – V. 33, No 16. – P. 3487 - 3497.
73. Synthesis, Molecular Structure, and Reactivity of Organolanthanide Fluoride Complexes, $[\{(Me_3Si)_2C_5H_3\}_2Ln(\mu-F)]_2$ ($Ln = La, Nd, Sm, Gd$) and $[(C_5H_5)_2Ln(\mu-F)(THF)]_2$ ($Ln = Y, Yb$) / Z. Xie, K. Chui, Q. Yang [et al.] // *J. Organomet. Chem.* – 1998. – V. 17, No 8. – P. 3937 - 3944.
 74. Structural characterization and reactivity studies of the samarium aryloxide complex $Sm(O-2,6-Pr_2^iC_6H_3)_3(THF)_2$ / D.L. Clark, J.C. Gordon, J.G. Watkin [et al.] // *Polyhedron.* - 1996. – V. 15, No 13. – P. 2279 - 2289.
 75. Evans W.J. Reactivity of “ $Eu(O^iPr)_2$ ” with Phenols: Formation of Linear Eu_3 , Square Pyramidal Eu_5 , Cubic Eu_8 , and Capped Cubic Eu_9 Polymetallic Europium Complexes / W.J. Evans, M.A. Greci, J. Ziller // *Inorg. Chem.* - 2000. – V. 39, No 15. – P. 3213 - 3220.
 76. Evans W.J. Formation of a Cyclopentadienyl Arene Coordination Complex of Potassium in the Presence of THF and Aryloxide Ligands: Synthesis and Structure of $\{K[(\mu-C_5H_5)_2Nd(\mu-O-C_6H_3Me_2-2,6)_2]\}_n$ / W.J. Evans, M.A. Ansari, S.I. Khan // *J. Organomet. Chem.* - 1995. – V. 14. – P. 558 - 560.
 77. Evans W.J. Utility of the 2,6-dimethylphenoxide ligand in providing chloride- and oxide-free yttrium $[Y(OR)_3(solvent)_a]_b$ complexes with accessible coordination sites / W.J. Evans, J.M. Olofson, J. Ziller // *Inorg. Chem.* - 1989. – V. 28. – P. 4308 - 4309.
 78. Dicopper(II) complexes of a phenolate-hinged ditopic ligand with solvent-derived ancillary ligands bound at the potentially dimetallic exogenous site / P. Dalgaard, A. Hazell, C.J. McKenzie [et al.] // *Polyhedron.* – 2000. V. 19, No 16-17. - P. 1909 - 1915.
 79. Vaidyanathan M. Copper(II) complexes of sterically hindered phenolate ligands as structural models for the active site in galactose oxidase and glyoxal oxidase: X-ray crystal structure and spectral and redox properties / M. Vaidyanathan, M. Palaniandavar, R.S. Gopalan // *Inorg. Chim. Acta.* – 2001. – V. 324, No 1-2. - P. 241 - 251.
 80. Phosphane- and phosphite-silver(I) phenolates: Synthesis, characterization and their use as CVD precursors / A. Jakob, H. Schmidt, B. Walfort [et al.] // *Inorg.*

- Chim. Acta. – 2011. – V. 365, No 1. - P. 1 - 9.
81. Maloth S. Copper(II) complexes with 2-[(2-pyridin-2-yl-ethylimino)-methyl]-phenol and its substituted derivatives: Syntheses, physical properties and structures // S. Maloth, S. Pal // Polyhedron. – 2010. – V. 29, No 17. – P. 3257 – 3261.
 82. Synthesis, crystal and molecular structures, UV-Vis spectroscopy and electrochemical properties of two iron(III) phenolate complexes // M. Lubben, A. Meetsma, F. van Bolhuis [et al.] // Inorg. Chim. Acta. – 1994. – V. 215, No 1-2. – P. 123 - 129.
 83. Rare earth metal complexes anchored on a new dianionic bis(phenolate)dimethylamine Cyclam ligand // L. Maria, I.C. Santos, L.G. Alves [et al.] // J. Organomet. Chem. – 2013. – V. 728. – P. 57 - 67.
 84. Synthesis, reactivity and structural characterization of lanthanide hydroxides stabilized by a carbon-bridged bis(phenolate) ligand // X-P. Xu, R-P. Qi, B. Xu [et al.] // Polyhedron. – 2009. – V. –28, No 3. – P. 574 – 578.
 85. Facile synthesis and characterization of neutral carbon-bridged bis(phenolate) lanthanide derivatives / X. Xu, M. Hu, Y. Yao [et al.] // J. Mol. Structure. – 2007. – V. 829. – P. 189 – 194.
 86. Synthesis and characterization of samarium bis(phenolate) complexes and their catalytic activity for the polymerization of L-lactide / Y-F. Tan, X-P. Xu, K. Guo [et al.] // Polyhedron. - 2013. – V. 61, No 3. – P. 218 – 224.
 87. Synthesis, characterization of neodymium chloride complex of amine-bis(phenolate) ligand and its reactivity in the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone // L.R. Wang, Z.H. Liang, X.F. Ni [et al.] // Chin. Chem. Let. – 2011. – V. 22. – P. 249 – 252.
 88. Nielson A.J. Synthesis and structure of diamine bis(phenolate) complexes containing the Ti(OEt)–O–Ti(OEt) function // A.J. Nielson, J.M. Waters // Polyhedron. - 2010. – V. 29, No 7. – P. 1715 – 1726.
 89. Titanium complexes of chelating dianionic amine bis(phenolate) ligands: an extra donor makes a big difference // E.Y. Tshuva, M.Versano, I. Goldberg [et al.] // Inorg. Chem. Commun. - 1999. - V. 2, No 7. – P. 371 – 373.
 90. Turner B. A mononuclear copper(II) complex with a tridentate ligand containing pyridyl, thioether and phenolate donors // B. Turner, S. Swavey // Inorg. Chem.

- Commun. - 2007. – V. 10, No 2. – P. 209 – 211.
91. Maa X. Molybdenum and tungsten complexes of bis(phenolate) ligands, O,X,O (X = S or Se): Synthesis, characterization and catalytic oxygen atom transfer properties // X. Maa, C. Schulzke // *Inorg. Chim. Acta.* - 2013. – V. 395. – P. 218 - 224.
 92. Oxovanadium(V) complexes of bis(phenolate) ligands with acetylacetone as co-ligand: Synthesis, crystal structure, electrochemical and kinetics studies on the oxidation of ascorbic acid // D. Maity, M. Mijanuddin, M.G.B. Drew [et al.] *Polyhedron.* – 2007. – V. 26, No 15. – P. 4494 – 4502.
 93. Fourier transform infrared and Raman spectra of uranyl bis(2-hydroxybenzaldehyde): $\text{UO}_2(\text{sal})_2$ / C.A.T. Soto, M. Arissawa, J.G. Lara [et al.] // *Polyhedron.* – 2000. – V. 19, No 22-23. – P. 2353 – 2360.
 94. Basuli F. Chemistry of osmium phenolates. Synthesis, structure and redox properties / F. Basuli, S-M. Peng and S. Bhattachary // *Polyhedron.* - 1998. – V. 17, No 13-14 – P. 2191 – 2197.
 95. Acyl-platinum(II) and palladium(II) complexes derived from 2-hydroxybenzaldehyde derivatives. X-ray structure of $[\text{Pt}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO})(\text{P}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2)_3]$ / C. Anklin, P.S. Pregosin, F. Bachechi [at al.] // *J. Organomet. Chem.* – 1981. – V. 222. – P. 175 - 185.
 96. Ni(II) complexes with Schiff bases derived from amino sugars / J. Costamagna, L.E. Lillo, B. Matsuhira [et al.] // *Carbohydrate Research.* – 2003. – V. 338. – P. 1535 - 1542.
 97. The sterically hindered salicylaldimine ligands with their copper(II) metal complexes: Synthesis, spectroscopy, electrochemical and thin-layer spectroelectrochemical features / E. Tas, A. Kilic, N. Konak [et al.] // *Polyhedron.* – 2008. – V. 27, No 3. – P. 1024 – 1032.
 98. Synthesis of octahedral cobalt(III) complexes with mono- and di-condensed Schiff base ligands: A template-directed approach for the isolation of a rare kind of mixed-ligand complex / S. Thakurta, R.J. Butcher, G. Pilet [et al.] // *J. Mol. Structure.* – 2009. – V. 929. – P. 112 – 119.
 99. Zeyreka C.T. Magnetic characterization, synthesis and crystal structure of a heterodinuclear $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Gd}^{\text{III}}$ Schiff base complex bridged by the two phenolic oxygen atoms / C.T. Zeyrek, A. Elmali, Y. Elerman // *J. Mol. Structure.* – 2005. – V. 740. –

- P. 47 - 52.
100. Cristovao B. Propeller-like heterotrinnuclear $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ compounds – Physico-chemical properties / B. Cristovao, B. Miroslaw // *Inorg. Chim. Acta.* – 2013. – V. 401. – P. 50 - 57.
 101. Mononuclear and polynuclear complexes with a side-off compartmental Schiff base / F. Benetollo, P. Di Bernardo, S. Tamburini [et al.] // *Inorg. Chem. Commun.* – 2008. – V. 11, No 3. – P. 246 - 251.
 102. Mono- and di-nuclear nickel(II) complexes bearing 3-aryliminomethyl-2-hydroxybenzaldehydes: Synthesis, structures and vinyl polymerization of norbornene / Y. Guo, P. Ai, L. Han [et al.] // *J. Organomet. Chem.* – 2012. – V. 716. – P. 222 - 229.
 103. Atwood D.A. Group 13 compounds incorporating Salen ligands / D.A. Atwood, M.J. Harvey // *Chem. Rev.* – 2001. – V. 101. – P. 37 - 52.
 104. Pd-Salen and Pd-Salan complexes: Characterization and application in styrene polymerization / L. Ding, Z. Chu, L. Chen [et al.] // *Inorg. Chem. Commun.* – 2011. – V. 14, No 4. – P. 573 - 577.
 105. Synthesis, IR-, NMR-, DFT- and X-ray analysis of novel C2-chiral diferrocenylesalen complexes / K. Kiss, T. Holczbauer, M. Czugler [et al.] // *J. Organomet. Chem.* – 2012. – V. 706-707. – P. – 46 - 51.
 106. Darensbourg D.J. Synthesis and structural characterization of iron(III) salen complexes possessing appended anionic oxygen donor ligands / D.J. Darensbourg, C.G. Ortiz, D.R. Billodeaux // *Inorg. Chim. Acta.* – 2004. – V. 357, No 7. – P. 2143 - 2149.
 107. Zhao S. Enantioselective epoxidation of non-functionalized alkenes using carbohydrate based salen-Mn(III) complexes / S. Zhao, J. Zhao, D. Zhao // *Carbohydrate Research.* – 2007. – V. 342, No 2. – P. 254 - 258.
 108. Supramolecular networks of Mn(III)–Schiff base complexes assembled by nitrate counterions: X-ray crystal structures of 1D chains and 2D networks / M.A. Vazquez-Fernandez, M.I. Fernandez-Garcia, A.M. Gonzalez-Noya [et al.] // *Polyhedron.* – 2012. – V. 31, No 1. – P. 379 - 385.
 109. Synthesis, characterization, equilibrium study and biological activity of Cu(II), Ni(II) and Co(II) complexes of polydentate Schiff base ligand / A.A. El-Sherif,

- M.R. Shehata, M.M. Shoukry [et al.] // *Spectrochimica Acta Part A: Mol. and Biomol. Spect.* – 2012. – V. 96. – P. 889 - 897.
110. Crystal structures of chiral mono- and dinuclear salen–Cu(II) complexes and the application to catalytic asymmetric Henry reaction / Y. Shi, Z. Mao, Q. Xue [et al.] // *Inorg. Chem. Commun.* – 2012. – V. 20. - P. 259 - 262.
 111. Okuhata M. Thermal properties and crystal structures of manganese(III)-salen complexes with the Tf₂N anion [Tf₂N = bis(trifluoromethanesulfonyl) amide] / M. Okuhata, T. Mochida // *Polyhedron.* - 2012. - V. 43, No 1. – P. 153 - 158.
 112. Salen-type heteronuclear 3d–4f complexes engineering by anion PF₆ with near-infrared (NIR) and luminescent properties / T. Gao, L-L. Xu, Q. Zhang [et al.] // *Inorg. Chem. Commun.* – 2012. – V. 26. – P. 60 - 63.
 113. Schnuriger M. Electrogenated chemiluminescence properties of bisalicylideneethylenediamino (salen) metal complexes / M. Schnuriger, E. Tague, M.M. Richter // *Inorg. Chim. Acta.* – 2011. – V. 379, No 1. – P. 158 - 162.
 114. Evaluation of in vitro cytotoxicity of one-dimensional chain [Fe(salen)(L)]_n complexes against human cancer cell lines / Z. Dvorak, P. Štarha, Z. Šindelar [et al.] // *Toxicology in Vitro.* – 2012. - V. 26, No 3. – P. 480 - 484.
 115. Meshkini A. Chemosensitization of human leukemia K562 cells to taxol by a Vanadium-salen complex / A. Meshkini, R. Yazdanparast // *Exper. and Mol. Pathology.* – 2010. – V. 89, No 3. – P. 334 - 342.
 116. Salavati-Niasari M. Synthesis, characterization and catalytic oxidation properties of multi-wall carbon nanotubes with a covalently attached copper(II) salen complex / M. Salavati-Niasari, M. Bazarganipour // *App. Surf. Science.* – 2009. – V. 255, No 17. – P. 7610 - 7617.
 117. Tethering of Cu(II), Co(II) and Fe(III) tetrahydro-salen and salen complexes onto amino-functionalized SBA-15: Effects of salen ligand hydrogenation on catalytic performances for aerobic epoxidation of styrene / Y. Yanga, Y. Zhang^b, S. Haob [et al.] // *Chem. Engin. J.* – 2011. - V. 171, No 3. – P. 1356 - 1366.
 118. Effect of hydroxyl group position on adsorption behavior and corrosion inhibition of hydroxybenzaldehyde Schiff bases: Electrochemical and quantum calculations / I. Danaee, O. Ghasemi, G.R. Rashed [et al.] // *J. Mol. Structure.* – 2013. – V. 1035. – P. 247 - 259.

119. Thiosemicarbazone complexes of copper(I): structural and biological studies / D.X. West, A.E. Liberta, S.B. Padhye [et al.] // *Coord. Chem. Rev.* – 1993. – V. 123, No 1-2. – P. 49 - 71.
120. Sessler J.L. Uranium complexes of multidentate N-donor ligands / J.L. Sessler, P.J. Melfi, G.D. Pantos // *Coord. Chem. Rev.* – 2006. – V. 250, No 7-8. – P. 816 - 843.
121. Vigato P.A. The challenge of cyclic and acyclic schiff bases and related derivatives / P.A. Vigato, S. Tamburini // *Coord. Chem. Rev.* – 2004. – V. 248, No 17-20. – P. 1717 - 2128.
122. Комплексы переходных металлов с гидразонами / В.А. Коган, В.В. Зеленцов, Г.М. Ларин, В.В. Луков. – М.: Наука, 1990. – 112 с.
123. Vasilikiotis G.S. Spectrophotometric and solvent extraction study of o-hydroxybenzaldehyde isonicotinoyl hydrazone complexes with gallium and indium / G.S. Vasilikiotis, Th.A. Kouimtzis, V.C. Vasiliades // *Microchem. J.* – 1975. – V. 20, No 2. – P. 173 - 179.
124. Efficient photocatalytic properties of a dinuclear iron complex with bis[2-hydroxybenzaldehyde]hydrazonate ligand / J-W. Ran, S-W. Liu, P. Wu [et al.] // *Chin. Chem. Let.* – 2013. – V. 24, No 5. - P. 373 - 375.
125. Mondal B. Synthesis, structure and solution chemistry of quaternary oxovanadium(V) complexes incorporating hydrazone ligands / B. Mondal, M.G.B. Drew, T. Ghosh // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. – V. 362, No 9. – P. 3303 - 3308.
126. Chemistry of mixed-ligand methoxy bonded oxidovanadium(V) complexes with a family of hydrazone ligands containing VO^{3+} core and their substituent controlled methoxy-bridged dimeric forms / B. Mondal, M.G.B. Drew, R. Banerjee [et al.] // *Polyhedron.* – 2008. – V. 27, No 15. – P. 3197 - 3206.
127. A study of intracellular iron metabolism using pyridoxal isonicotinoyl hydrazone and other synthetic chelating agents / P. Poňka, J. Borová, J. Neuwirt [et al.] // *Biochim. Biophys. Acta - General Subjects.* 1979. – V. 586, No 2. – P. 278 - 297.
128. Monfared H.H. Homogeneous green catalysts for olefin oxidation by mono oxovanadium(V) complexes of hydrazone Schiff base ligands / H.H. Monfared, R. Bikas, P. Mayer // *Inorg. Chim. Acta.* – 2010. – V. 363, No 11. – P. 2574 - 2583.
129. Synthesis, structure, and reactivity of some new dipyridyl and diamine-bridged di-

- nuclear oxomolybdenum(VI) complexes / R. Dinda, S. Ghosh, L.R. Falvello [et al.] // Polyhedron. - 2006. – V. 25, No 12. – P. 2375 - 2382.
130. DNA-binding studies of two dioxomolybdenum(VI) complexes of salicylaldehyde benzoylhydrazone ligands / S.A. Yasrebi, H. Mobasheri, I. Sheikhshoae [et al.] // Inorg. Chim. Acta. – 2013. – V. 400. – P. 222 - 227.
 131. Syntheses, structures and magnetic properties of azido- and phenoxo-bridged complexes of manganese containing tridentate aroylhydrazone based ligands / H. Hosseini-Monfared, R. Bikas, J. Sanchiz [et al.] // Polyhedron. – 2013. – V. 61. – P. 45 - 55.
 132. Iron(III) aroylhydrazone complexes: Structure, electrochemical studies and catalytic activity in oxidation of olefins / H.H. Monfared, S. Sadighian, M-Ali Kamyabi [et al.] // J. Mol. Cat. A: Chem. – 2009. – V. 304, No 1–2. – P. 139 - 146.
 133. Synthesis, trypanocidal activity and docking studies of novel quinoxaline-*N*-acylhydrazones, designed as cruzain inhibitors candidates / N.C. Romeiro, G. Aguirre, P. Hernández [et al.] // Bioorg. Med. Chem. – 2009. – V. 17, No 2. – P. 641 - 652.
 134. Mixed-ligand aroylhydrazone complexes of molybdenum: Synthesis, structure and biological activity / S. Pasayat, S.P. Dash, Saswati [et al.] // Polyhedron. - 2012. V. 38, No 1. – P. 198 – 204.
 135. Direct X-ray confirmation of the possible use of magnetochemical criteria for binuclear structural isomers of copper(II) complexes based on acylhydrazones of salicylic aldehyde-substituted derivatives / V.A. Kogan, V.V. Lukov, S.I. Levchenkov [et al.] // Mendeleev Commun. - 1998, V. 8(4). - P. 145 - 146.
 136. Dhawan A.K. Synthesis of hydrazones of *o*-ethylmalonanilic acid hydrazide as antitubercular compounds / A.K. Dhawan, V. Hara, I.M. Hara // J. Indian Chem. Soc. – 1981. – V. 58, № 2. – P. 199 - 200.
 137. О комплексных соединениях галогенидов цинка с некоторыми производными гидразида изоникотиновой кислоты / М.К. Алявия, Г.Л. Мурадова, С.И. Ибатов [и др.] // Сб. «Вопросы фармации и фармакол.» – Ташкент. – 1973, № 1. – С. 284 - 285.
 138. Худайбердиев Э. О комплексных соединениях двух- и трехвалентного железа с некоторыми лекарственными веществами / Э. Худайбердиев // Сб. «Во-

- просы фармации и фармакол.» – Ташкент. – 1973, № 1. – С. 263 - 265.
139. Pastor E. Determination of aluminium and indium of nanogram levels with N,N'-oxalylbis(2,4-dihydroxybenzaldehyde)hydrazone / E. Pastor, F. Pablos, A.I.L. Gomes // *Anal. Proc.* – 1986. – V. 23, № 6. – P. 242 - 248.
 140. Pastor E. Spectroscopic study and analytical evaluation of N,N'-oxalylbis(2,4-dihydroxybenzaldehyde)hydrazone / E. Pastor, F. Pablos, A.I.L. Gomes // *Mol. Spectrosc. and Mol. Struct.* 1985. Proc. 17. Eur. Congr., Madrid, 8-13 Sept. – 1985. – P. 513 - 516.
 141. Pastor E. Spectroscopic study and analytical evaluation of N,N'-oxalylbis(2,4-dihydroxybenzaldehyde)hydrazone / E. Pastor, F. Pablos, A.I.L. Gomes // 17-th Eur. Congr. Mol. Spectrosc., Madrid, 8-13 Sept. 1985. EUCMOS XVII. Abstr. – P. 362.
 142. Petrovici E. Sinteza si caracterizarea acilor meso- si(d,l)-diaminosuccinici. Liganzi de tip complexonic / E. Petrovici, A. Ferenez, M. Mirzescu // *Bull. Stiint. Sitehn. Inst. politehn. Timisoara.* – 1969. – V. 14, № 1. - P. 111 - 116.
 143. Пат. Eastman. Kodak Co. США 260/45.8 № С О8. f 45/60. Subisted dicarboxylic acid dihydrazides and poliolefin compositions containing them / Tholstyp G.E.; Eastman. Kodak Co. - № 3627727; Заявл. 18.12.68. Оpubл. 10.06.70.
 144. Пат. Япония. Стабилизированная композиция на основе алкиленоксидного полимера. Заявка 63-161051 Япония, МКИ⁴ С О8 L 71/02, С О8 К 5/24 / К. Фукуда, М. Сэкинэ, Т. Мицуи Т.; Кагаку k.k. - № 61 – 308024; Заявл. 25.12.86. Оpubл. 4.07.88. // *Кокай. токке кохо. Сер. 3.* – 1988. – С. 378 - 379.
 145. Cu(II), Ni(II) complexes of bis(N-salicylidene)dicarboxylic Acid dihydrazides / M.F. Iskander, A.F. Hefny, S.E. Layan [et al.] // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1976. – V. 38, № 5. – P. 2209 - 2216.
 146. Chandra R. Iron(II), manganese(II), cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes of dihydrazones/ R.. Chandra, R.N. Kapoor // *Acta Chim. Hung.* – 1983. – V. 112, № 1. – P. 11 - 19.
 147. Synthesis, characterization and magnetochemical studies of some copper(II) complexes derived from 5,5'-methylenebis(N-salicylideneacylhydrazines) / A.W. Nashed, T.A. El-Bokl, T.E. Khalil [et al.] // *Coord. Chem.* – 2005. – V. 58, № 2. – P. 153 - 163.

148. Synthesis and characterization of copper(II) complexes / V.K. Gautam, R.A. Lal, K.K. Narang [et al.] // *Transit. Metal. Chem.* – 1988. – V. 13, № 2. – P. 212 - 215.
149. Narang K.K. Copper(II), nickel(II) and Cobalt(II) complexes of oxaldihydrazide and succindihydrazide Schiff bases with salicylaldehyde and o-hydroxy-acetophenon / K.K. Narang, R.A. Lal // *Transit. Metal. Chem.* – 1978. – V. 3, № 5. – P. 272 - 275.
150. Iskander M.F. Coordination compounds of hydrazide derivatives with transition metals. Cobalt(II) chelates of bis(N-salicylidene)dicarboxylic Acid dihydrazides / M.F. Iskander, A.F.M. Hefny, L. El-Sayed // *Monats. Chem.* – 1982. – V. 113, № 2. – P. 171 - 180.
151. Das S. Copper(II) complexes of acildihydrozones / S. Das, R.A Lal., K.N. Srivastava // *Synth. And React. Inorg. Metal.-Org. Chem.* – 1988. – V. 18, № 9. – P. 837 - 848.
152. Synthesis, characterization and magnetochemical studies of dicopper(II) complexes derived from bis(N-salicylidene)dicarboxylic acid dihydrazides / M.F. Iskander, L. El-Sayed, N.M.H. Salem [et al.] // *Coord. Chem.* – 2005. – V. 58, № 2. – P. 125 - 139.
153. Salem M.H. Synthesis and Magnetic Properties of Copper(II) Complexes Derived from Dihydrazones / M.H. Salem // *Synth. And React. Inorg. Metal.-Org. Chem.* – 2005. – V. 35, № 5. – P. 369 - 377.
154. Chandra R. Synthesis and characterization of chromium(III), manganese(III), iron(III) and cobalt(III) complexes of dihydrazones derived from salicylaldehyde and aliphatic dicarboxylic acid dihydraxides / R. Chandra, S.K. Sahni, R.N. Kapoor // *Acta Chim. Hung.* – 1983. – V. 112, № 4. – P. 385 - 400.
155. Chandra R. Synthesis, characterization and antitumor properties of some metal complexes of 3- and 5-substituted salicylaldehyde 2-pyridinylhydrazones / R. Chandra, N.S. Gupta, M. Mohan // *J. Inorg. Biochem.* – 1987, № 1. – P. 7 - 27.
156. Bräuniger H. Hydrazide und Hydrazidderivate von Dicarbonsäuren. 13. Mitt: Acylierungen weiterer substituierten Malonsäuredihydrazide und 3,5-Dioxopyrasolidine / H. Bräuniger, R. Moede // *Pharmazie.* - 1970. – Bd. 25, № 5-6. – S. 273 - 283.
157. Ultraviolet and infrared spectra of some arylidene derivatives of malonichydrazide

- / R.M. Issa, M.A. Khattab, H.Y. El-Baradie [et al.] // Indian J. Chem. – 1979. – V. 18, № 2. – P. 144 - 146.
158. Narang K.K. V(III), Cr(III), Mn(III), Fe(III) complexes of disalicylaldimine oxamide, -malonamide and -succinamide / K.K. Narang, U.S. Yadav // Curr. Sci. India. – 1980. – V. 49, № 22. – P. 852 - 855.
 159. Narang K.K. Aluminium(III) complexes with hydrazide Schiff bases / K.K. Narang, U.S. Yadav // Indian J. Chem. – 1980. – V. A.19, № 7. – P. 697 - 699.
 160. Coordination compounds of hydrazide derivatives with transition metals. Cobalt(II) chelates of bis(N-salicylidene)dicarboxylic Acid dihydrazides / A. El-Toukhy, A.F.M.Hefny, L.El. Sayed [et al.] // Monats. Chem. – 1982. – V. 113, № 2. – P. 171 - 180.
 161. Cu(II), Ni(II) complexes of bis(N-salicylidene)-dicarboxylic Acid dihydrazides / M.F. Iskander, L.E. Sayed, A.F. Hefny [et al.] // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1976. – V. 38, № 5. – P. 2209 - 2216.
 162. Chandra R. Synthesis and characterization of chromium(III), manganese(III), iron(III) and cobalt(III) complexes of dihydrazones derived from salicylaldehyde and aliphatic dicarboxylic acid dihydrazides / R. Chandra, S.K. Sahni, R.N. Kapoor // Acta Chim. Hung. – 1983. – V. 112, № 4. – P. 385 - 400.
 163. Chandra R. Iron(II), manganese(II), cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes of dihydrazones / R. Chandra, R.N. Kapoor // Acta Chim. Hung. – 1983. – V. 112, № 1. – P. 11 - 19.
 164. Lal R.A. Copper(II) complexes of acyldihydrazones / R.A. Lal, K.N. Srivastava, S. Das // Synth. and React. Inorg. Metal.-Org. Chem. – 1988. – V.18, № 9. – P. 837 - 848.
 165. Narang K.K. Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II) complexes of oxaldihydrazide and succindihydrazide Schiff bases with salicylaldehyde and o-hydroxyacetophenone / K.K. Narang, R.A. Lal // Trans. Met. Chem. – 1978. – V. 3. № 5, – P. 272 - 275.
 166. Havanur G.H. Synthesis and characterization of dioxomolibdenum(VI) complexes of dihydrazones / G.H. Havanur, V.B. Mahale // Indian J. Chem. – 1987. – V. 26, № 12. – P. 1063 - 1065.
 167. Lal R.A. Synthesis, characterization and structural assessment of polymeric

- bis(disalicylaldehyde acyl- and aroyldihydrazone)dioxouranium(VI) complexes / R.A. Lal // *Polyhedron*. – 1989. – V. 8, № 21. – P. 2527 - 2533.
168. Lal R.A. Polymeric dioxouranium(VI) complexes with malonyldihydrazine / R.A. Lal, M.N. Singh, R.K. Thapa // *Indian J. Chem.* – 1989. – V. 27, № 4 – P. 327 - 331.
 169. Bräuniger H. Hydrazide und Hydrazidderivate von Dicarbonsäuren. 13. Mitt: Acylierungen weiterer substituierten Malonsäuredi-hydrazide und 3,5-Dioxo-pyrasolidine / H. Bräuniger, R. Moede // *Pharmazie*. – 1970. – Bd. 25, № 5-6. – S. 273 - 283.
 170. Пат. Япония. Способ получения производных дигидразона / Мамосэ Ц., Наканиси М. Заявка Яп. пат., кл. С 54 № 1940; Заявл. 09.11.63. Оpubл. 10.02.66.
 171. Ultraviolet and infrared spectra of some arylidene derivatives of malonichydrazide / R.M. Issa, M.A. Khattab, H.Y. El-Baradie [et al.] // *Indian J. Chem.* – 1979. – V. A.18, № 2. – P. 144 - 146.
 172. Agarval S.K. Synthesis and structural characterization of Chromium(III) and Cobalt(III) complexes with terephthalic acid hydrazide Schiff bases / S.K. Agarval, D.R. Tutlani // *Rev. Roum. Chim.* – 1988. – V. 33, № 5. – P. 533 - 536.
 173. Iskander M.F. Synthesis and structural characterization of Cu(II) complexes with terephthalic acid hydrazide Schiff bases / M.F. Iskander, L.E. El-Sayed, K.N. Saded // *Trans. Metal Chem.* – 1980. – V. 5, № 3. – P. 168 - 172.
 174. Ranford J.D. Dicopper(II) Complexes of the Antitumor Analogues Acylbis (salicylaldehyde hydrazones) and Crystal Structures of Monomeric $[\text{Cu}_2(1,3\text{-propanedioyl bis(salicylaldehydehydrazone))}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and Polymeric $[\{\text{Cu}_2(1,6\text{-hexandioylbis(salicylaldehydehydrazone))}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2\}_m] \cdot (\text{ClO}_4)_{2m} \cdot m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ / J.D. Ranford, J.J. Vittal, Yu.M. Wang // *Inorg. Chem.* - 1988. – V. 37, No 6. - P. 1226 - 1231.
 175. Шульгин В.Ф. Координационные соединения меди(II) с бис(салицилиден)гидразонами дикарбоновых кислот / В.Ф. Шульгин, Е.А. Сарнит, Г.М. Ларин // *Координац. химия*. – 1998. - Т. 24, № 3. - С. 222 - 227.
 176. Larin G.M. Weak long-range spin-spin exchange interaction in a copper(II) complex / G.M. Larin, V.F. Shul'gin, E.A. Sarnit // *Mendeleev Commun.* 1999, № 4. -

Р. 129 - 130.

177. Ларин Г.М. Структура и спектр ЭПР биядерного комплекса меди(II) с бис(салицилиден)гидразоном глутаровой кислоты / Г.М. Ларин, В.Ф. Шульгин, Е.А. Сарнит // Журн. неорган. химии. - 2000. - Т. 45, № 6. - С. 1010 - 1015.
178. Шульгин В.Ф. Исследование обменных взаимодействий через цепь σ -связей в комплексах меди с бис(салицилиден)гидразонами дикарбоновых кислот методом спектроскопии ЭПР // В.Ф. Шульгин, Е.А. Сарнит, Г.М. Ларин [и др.] // Укр. хим. журн. - 2000. - Т. 66, № 3. - С. 9 - 12.
179. Синтез и исследование методами спектроскопии ЭПР внутрикомплексных соединений меди(II) с арилзамещенными салицилиденгидразонами дикарбоновых кислот / В.Ф. Шульгин, Е.А. Сарнит, Г.М. Ларин [и др.] // Укр. хим. журн. - 2000. - Т. 66, № 11. - С. 10 - 13.
180. Исследование методом ЭПР слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с салицилиденгидразонами / Г.М. Ларин, В.Ф. Шульгин, Е.А. Сарнит [и др.] // Известия РАН. Сер. хим. - 2001, № 5. - С. 777 - 783.
181. Исследование слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразонами 2-гидроксиацетофенона методом ЭПР / В.Ф. Шульгин, А.Н. Гусев, В.Я. Зуб [и др.] // Известия АН. Сер. хим. - 2002, № 12. - С. 2107 - 2111.
182. Строение и спектр ЭПР биядерного комплекса меди(II) с адипоилгидразоном 2-гидроксипропиофенона / Г.М. Ларин, В.Ф. Шульгин, А.Н. Гусев [и др.] // Доклады АН. - 2003. - Т. 390, № 5. - С. 627 - 630.
183. Спектры ЭПР комплексов меди(II) с ацилдигидразонами 2-гидрокси-5-метил- и 2-гидрокси-5-хлорацетофенона / В.Ф. Шульгин, А.Н. Гусев, В.Я. Зуб [и др.] // Известия АН. Сер. хим. - 2003, № 6. - С. 1230 - 1233.
184. Молекулярное строение и спектры ЭПР комплексов меди(II) с ацилгидразонами 2-гидроксипропиофенона / Г.М. Ларин, В.Ф. Шульгин, А.Н. Гусев [и др.] // Известия АН. Сер. хим. - 2004, № 5. - С. 740 - 743.
185. Спектры ЭПР спейсированных димеров меди(II) на основе ацилдигидразонов 5-бром-2-гидроксиацетофенона и алифатических дикарбоновых кислот / В.Ф. Шульгин, А.Н. Гусев, В.Я. Зуб [и др.] // Известия АН. Сер. хим. - 2005,

№ 8. - С. 1752 - 1757.

186. Спейсированные биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразонами алифатических дикарбоновых кислот и 2-гидрокси-5-нитроацетофенона / В.Ф. Шульгин, А.Н. Гусев, А.Н. Чернега [и др.] // Известия АН. Сер. хим. – 2007. - № 2, С. 229 – 233.
187. Stadler A-M. Bis-acyl-/aroyl-hydrazones as multidentate ligands / A-M. Stadler, J. Harrowfield // Inorg. Chim. Acta. – 2009. – V. 362, No 12. – P. 4298 - 4314.
188. Hasty E.F. Magnetic exchange interactions in transition-metal dimers. Schiff base compounds of salicylaldehyde with aromatic polyamines / E.F. Hasty, I. Wilson D.N. Hendricson // Inorg. Chem. – 1973. – V. 17, № 7. – P. 1834 – 1841.
189. Спектры ЭПР и строение биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразонами бензолдикарбоновых кислот / Г.М. Ларин, А.Н. Гусев, Ю.В. Труш [и др.] // Известия АН. Сер. хим. - 2007, № 10. - С. 1898 - 1905.
190. Шульгин В.Ф. Строение и спектры ЭПР биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразонами бензолдикарбоновых кислот и 5-замещенных 2-гидроксиацетофенонов / В.Ф. Шульгин, Ю.В. Труш, Э.Б. Русанов // Журн. неорган. химии. – 2010. - Т. 55, № 5. - С. 812 - 818.
191. Gramage-Doria R. Metallated cavitands (calixarenes, resorcinarenes, cyclodextrins) with internal coordination sites / R. Gramage-Doria, D. Armspach, D. Matt // Coord. Chem. Rev. – 2013. – V. 257, No 3-4. - P. 776 - 816.
192. Vigato P.A. The evolution of β -diketone or β -diketophenol ligands and related complexes / P.A. Vigato, V. Peruzzo, S. Tamburini // Coord. Chem. Rev. – 2009. – V. 253, No 7-8. - P. 1099 - 1201.
193. Optical sensitization and upconversion in discrete polynuclearchromium lanthanide complexes / L. Aboshyan-Sorgho, M. Cantuel, S. Petoud [et al.] // Coord. Chem. Rev. – 2012. – V. 256, No 15-16. – P. 1644 - 1663.
194. Chesman A.S.R. Chain, helices, sheet and unusual 3D nets: Diverse structures of the flexible, ditopic ligand 1,2-bis(3-(4-pyridyl)pyrazolyl)-ethane // A.S.R. Chesman, D.R. Turner, T.M. Ross // Polyhedron. – 2010. – V. 29, No. 1. - P. 2 - 9.
195. Ananth K.M. An e.p.r. study of tetradentate Schiff base copper complexes with an N-(CH₂)_n-N, n = 3-6 backbone / K.M. Ananth, M. Kanthimathi and B.U. Nair // Trans. Met. Chem. – 2001. – V. 26, No 2. - P. 333 - 338.

196. Launay J.-P. Electron transfer in molecular binuclear complexes and relation with electron transport through nanojunctions / J.-P. Launay // *Coord. Chem. Rev.* – 2013. – V. 257, No 9-10. – P. 1544 - 1554.
197. Синтез и исследование биядерных комплексов ванадила с ацилдигидразонами салицилового альдегида и дикарбоновых кислот / В.Ф. Шульгин, С.М. Златогорский, В.Я. Зуб [и др.] // *Известия АН. Сер. хим.* – 2002, № 12. - С. 2112 - 2114.
198. Антиферромагнитный обмен по цепочке σ -связей в биядерных комплексах Cu(II) / Г.М. Ларин, Б.Б. Умаров, В.В. Минин [и др.] // *Докл. АН СССР.* – 1988. – Т. 303. – С. 139 - 144.
199. Г.М. Ларин Идентификация методом ЭПР очень слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди / Ларин Г.М., Минин В.В., Ракитин Ю.В. // *Неорган. материалы.* – 1994. - Т. 30, № 11. – С. 1424 - 1428.
200. Ларин Г.М. Делокализация электронов в координационных соединениях / Г.М. Ларин // *Координац. химия.* – 1992. – Т. 18, № 7. – С. 699 - 728.
201. Ларин Г.М. Слабые обменные взаимодействия в комплексах меди с дигидразонами ацетилацетона и дикарбоновых кислот / В.Ф. Шульгин, Е.А. Сарнит, Ю.В. Ракитин // *Координац. химия.* -1999. -Т. 25, № 5. - С. 356 - 358.
202. Ларин Г.М. Исследование методом ЭПР слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразонами фторированных β -дикетонов / Г.М. Ларин, В.Ф. Шульгин, Е.Д. Мельникова [и др.] // *Известия АН. Сер. хим.* - 2002, № 4. - С. 585 - 589.
203. Шульгин В.Ф. Биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразонами 4-формил-5-гидрокси-3-метил-1-фенилпиразола / В.Ф. Шульгин, А.И. Обух, Э.Б. Русанов [и др.] // *Журн. неорган. химии.* – 2009. - Т. 54, №. 8. - С. 1288 - 1295.
204. Димерные комплексы меди(II) на основе ацилдигидразонов фталевого альдегида / В.Ф. Шульгин, А.И. Обух, Г.М. Ларин // *Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия».* – 2006. - Т. 19(58), № 1. - С. 147 - 151.
205. Шульгин В.Ф. Биядерные комплексы меди(II) с ацилгидразонами предельных дикарбоновых кислот и пировиноградной кислоты / В.Ф. Шульгин, А.И.

- Обух, Э.Б. Русанов [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 7. – С. 1137 - 1142.
206. Walleck S. From triplesalen to triplesalacen: Synthesis spectroscopic, redox, and magnetic properties of the trinuclear Cu^{II}_3 triplesalacen complex // S. Walleck, H. Theil, M. Heidemeier [et al.] // Inorg. Chim. Acta. – 2010. – V. 363. – P. 4287 - 4294.
 207. Synthesis and characterization of a trinuclear Cu^{II}_3 complexes bridged by an extended phloroglucinol-ligand: implications for a rational enhancement of ferromagnetic interactions / B. Feldscher, A. Stammler, H. Bogge [et al.] // Dalton Trans. – 2010. – V. 39. – P. 11675 - 11685.
 208. Glaser T. Exchange coupling mediated by extended phloroglucinol ligands: Spin-polarization vs. heteroradialene-formation / T. Glaser // Coord. Chem. Rev. - 2013. – V. 257. – P. 140 – 152.
 209. Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд; пер. с англ. Е.Л. Розенберга, С.И. Коппель. – М.: Мир. – 1976. – 541 с.
 210. Вульфсон Н.С. Препаративная органическая химия / Н.С. Вульфсон. – М.: ГНТИ химической литературы. – 1959. – 889 с.
 211. Губен И.Н. Методы органической химии. Том 3. Выпуск 2. / И.Н. Губен. – М.: Главная редакция химической литературы. – 1935. – 532 с
 212. Органикум: в 2-х т. / Х. Беккер, Р. Беккерт, В. Бергер [и др.]; пер с нем. С.В. Грюнер, П.Б. Терентьева – М.: Мир, 2008. – Т. 2. – 488 с.
 213. Beyazyildirim Ş. Synthesis and electrochromic propeeties of conducting copolymers of dioxino- and dithiocinoquinoxaline: for degree of master of science in chemistry / Ş. Beyazyildirim. – Haziran, 2005. – 59 p.
 214. Методы получения химических реактивов и препаратов. - ИРЕА, 1970, вып. 22. - С. 52.
 215. Jensen B.S. The synthesis of 1-phenyl-3-methyl-4-acyl-pyrazolones-5 / B.S. Jensen // Acta Chem. Scand. – 1959. – V. 13. – P. 1668 - 1670.
 216. Квитко И.Я. О строении продукта гидролиза 1-фенил-3-метил-4-диметиламинометилена-5-пиразолона / И.Я. Квитко, Б.А. Порай-Кошиц // Журн. общей химии. – 1964. – Т. 34, № 9. – С. 3005 - 3012.
 217. Brink M. Uber Bromhydroxybenzoeauren / M. Brink // Acta Univ. Hund. -1966. -

Sec 2, № 330. - S. 145.

218. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В.А. Климова. – М.: Химия, 1975. – 224 с.
219. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
220. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил. – М.: Мир, 1977. – 592 с.
221. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит. – М.: Мир, 1982. – 327 с.
222. Браун Д. Спектроскопия органических веществ / Д. Браун, А. Флloyd, М. Сейнзбери. – М.: Мир, 1992. – 300 с.
223. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 411 с.
224. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry, 6th edition / K. Nakamoto – New York: John Wiley & Sons, 2009. – 419 p.
225. SMART (Control) and SAINT (Integration) Software, Version 5.0, Bruker AXS Inc., Madison(WI), 1997.
226. Sheldrick G.M. SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures / G.M. Sheldrick. - University of Göttingen, Göttingen (Germany), 1997.
227. Sheldrick G.M. A short history of SHELX / G.M. Sheldrick // Acta Crystallogr. – 2008. – V. A64. – P. 112 - 122.
228. Ракитин Ю.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений / Ю.В. Ракитин, Г.М. Ларин, В.В. Минин. - М.: Наука, 1993. – 399 с.
229. El-ghayoury A. Controlling Electronic Communication in Ethynylated-Polypyridine Metal Complexes / A. El-ghayoury, A. Harriman, A. Khatyr [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. - 2000. - V. 39, No 1. - P. 185 - 189.
230. Dussalt D. Studies of copper(II) and nickel(II) complexation by bis(1,4,7-triazacyclononane) ligands containing alkene and alkyne bridging groups / D. Dussalt, S. Friedle, L.J. Zompa // Inorg. Chim. Acta. - 2004. - V. 357, No 5. - P. 1478 - 1486.
231. Hasty E.F. Copper(II) and vanadyl complexes of binucleating ligands. Magnetic exchange interactions propagated through an extensive organic system / E.F. Has-

- ty, T.J. Colburn, D.N. Hendrickson // *Inorg. Chem.* - 1973. - V. 12, No 10. - P. 2414 - 2421.
232. Hasty E.F. Magnetic exchange interactions in transition-metal dimers. 14. Binuclear copper(II) Schiff base compounds of salicylaldehyde with aromatic polyamines / E.F. Hasty, L.J. Wilson, D.N. Hendrickson // *Inorg. Chem.* - 1978. - V. 17, No 7. - P. 1834 - 1841.
 233. Chaudhuri P. Moderately strong intramolecular magnetic exchange interactions between the copper(II) ions separated by 11.252 Å in $[L_2Cu_2(H_2O)_2(\mu\text{-terephthalato})](ClO_4)_2$ (L = 1, 4, 7 - trimethyl - 1, 4, 7 - triazacyclononan) / P. Chaudhuri, K. Ober, K. Wighardt // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1998. - V. 110, № 11. - P. 3657 - 3658.
 234. Basallote M.G. Equilibrium studies on the protonation and Cu(II) complexation by an hexaaza macrocycle containing *p*-xylyl spacers / M.G. Basallote, J. Duran, M.J. Fernandez-Trujillo [et al.] // *Polyhedron.* - 2001. - V. 20, No 3-4. - P. 297 - 305.
 235. Tudor V. Intramolecular versus intermolecular exchange pathways in the binuclear complex $[Cu_2(H_2tea)_2(4,4'\text{-bipy})](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (H_3tea = triethanolamine and 4,4'-bipy = 4,4'-bipyridine) / V. Tudor, V. Kravtsov, M. Julve [et al.] // *Polyhedron.* - 2001. - V. 20, No 26-27. - P. 3033 - 3037.
 236. Amendola V. A di-copper(II) bis-tren cage with thiophene spacers as receptor for anions in aqueous solution / V. Amendola, L. Fabbrizzi, C. Mangano [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* - 2002. - V. 337. - P. 70 - 74.
 237. Rodrigues-Infante C. Copper complexes with bibracchial lariat ethers: from mono- to binuclear structures / C. Rodrigues-Infante, D. Esteban, F. Avecilla [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* - 2001. - V. 317, No 1-2. - P. 190 - 198.
 238. Hall G.R. Magnetic exchange interactions in transition metal dimers. V. Copper(II)-diethylenetriamine complexes with oxalate, cyanate, thiocyanate, and azide inner- and outer-sphere bridging units. Electron paramagnetic resonance of alkali halide pelleted copper complexes / G.R. Hall, D.M. Duggan, D.N. Hendrickson // *Inorg. Chem.* - 1975. - V. 14, No 8. - P. 1956 - 1964.
 239. Felthouse T.R. Magnetic exchange interactions in transition-metal dimers. 12. Structural and magnetic characterization of the di- μ -(1,3)-azido complex $[Cu_2(Me_5dien)_2(N_3)_2](BPh_4)_2$ and similar di- μ -(1,3)-azido copper(II) dimers. Unu-

- sual zero-field splitting in the electron paramagnetic resonance spectra / T.R. Felthouse, D.N. Hedrickson // *Inorg. Chem.* - 1978. - V. 17, No 2. - P. 444 - 456.
240. Bouhsina S. Formation of oligonuclear complexes between copper(II) and 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid / S. Bouhsina, P. Buglyo, E. Abi Aad // *Inorg. Chim. Acta.* - 2004. - V. 357, No 1. - P. 305 - 310.
 241. Li L. Ferromagnetic interactions in copper(II) and nickel(II) coordination polymers containing nitronyl nitroxide radical and terephthalate / L. Li, D. Liao, Z. Jiang [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* - 2004. - V. 357. - P. 405 - 410.
 242. Nathan L.C. The X-ray structures of a series of copper(II) complexes with tetradentate Schiff base ligands derived from salicylaldehyde and polymethylenediamines of varying chain length / L.C. Nathan, J.E. Koehne, J.M. Gilmore // *Polyhedron.* - 2003. - V. 22, No 6. - P. 887 - 894.
 243. Пармон В.Н. Стабильные бирадикалы / В.Н. Пармон, А.И. Кокорин, Г.М. Жидомиров - М.: Наука, 1980. - 240 с.
 244. Murase I. Binuclear copper(II) complex containing two N₄-macrocyclic ring / I. Murase, K. Hamada, S. Kida // *Inorg. Chim. Acta.* - 1981. - V. 54. - P. L171 - L173.
 245. The crystal structure of Dicopper(II) complexes containing two N₄-macrocyclic rings connected with an ethylene chain / M. Mikuriya, K. Hamada, S. Kida [et al.] // *Bull. Chem. Soc. Japan.* - 1985. - V. 58, No 6. - P. 1839 - 1840.
 246. EPR Evidence for Magnetic Exchange through a Four-Carbon Aliphatic Bridge in an Binuclear Copper(II) Complex. Single Crystal X-ray Structure of 7,7'-(1,4-butanediyl) - bis{2,12-dimethyl- 3,7,11,17- tetraazabicyclo-[11.3.1] - heptadeca-1 (17),2,11,13,15-pentane) nickel(II)}perchlorate monohydrate / K.A. Foster, D.R. Brown, M.D. Timken [et al.] // *J. Coord. Chem.* - 1988. - V. 19, No 1. - P. 123 - 137.
 247. McAuley A. Formation of multinuclear complexes: new developments from cyclam derivatives / A. McAuley, S. Subramanian // *Coord. Chem. Rev.* - 2000. - V. 200-202. - P. 75 - 103.
 248. Sessler J.L. Model studies related to hemerythrin. Synthesis and characterization of a bridged tetranuclear iron(III) complex / J.L. Sessler, J.W. Sibert, V. Lynch //

- Inorg. Chem. - 1990. - V. 29, No 20. - P. 4143 - 4146.
249. Weeghardt K. Coordination chemistry of the bimakrocyclic, potentially binucleating ligand 1,2-bis(1,4,7-triaza-1-cyclononyl)ethane (dtne). Electrochemistry of its first transition series metal(II,III) complexes. Characterization of the new hemerythrin model complex $[\text{Fe}_2(\text{dtne})(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2]\text{Br}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ / K. Weeghardt, I. Tolsdorf, W. Herrmann // Inorg. Chem. - 1985. - V. 24, No 8. - P. 1230 - 1235.
 250. Bredenell S.J. Binuclear Copper(II) Complexes of Bis(pentadentate) Ligands Derived from Alkyl-Bridged Bis(1,4,7-triazacyclonane) Macrocycles / S.J. Bredenell, L. Spiccia, E.R.T. Tiekink // Inorg. Chem. - 1996. - V. 35, No 7. - P. 1974 - 1979.
 251. Kahn O. Dinuclear Complexes with Predictable Magnetic Properties / O. Kahn. // Angew. Chem. Int. Ed. -1985. - V. 24, No 11. - P. 834 - 850.
 252. Felthouse T.R. Magnetic exchange interactions in transition metal dimers. 10. Structural and magnetic characterization of oxalate-bridged, bis(1,1,4,7,7-pentaethyldiethylene triamine)oxalatodicopper tetraphenylborate and related dimers. Effects of nonbridging ligands and counterions on exchange interactions / T.R. Felthouse, E.J. Laskowski, D.N. Hendrickson // Inorg. Chem. - 1977. - V. 16, No 5. - P. 1077 - 1089.
 253. Malonic acid: a multi-modal bridging ligand for new architectures and properties on molecule-based magnets / C. Ruiz-Perez, Y. Rodriguez-Martin, M. Hernandez-Molina [et al.] // Polyhedron. - 2003. - V. 22, No 14-17. - P. 2111 - 2113.
 254. Pasan J. Malonate-based copper(II) coordination compounds: ferromagnetic coupling controlled by dicarboxylates / J. Pasan, F.S. Delgado, Y. Rodriguez-Martin // Polyhedron. - 2003. - V. 22, No 14-17. - P. 2143 - 2153.
 255. A novel 3D malonato-bridged compound $\text{Cu}(\text{mal})(\text{pz})_2$: synthesis, spectroscopy, crystal structure and magnetism / M. Liang, Q-L. Wang, L-Y Yu [et al.] // Polyhedron. - 2004. - V. 23, No 14. - P. 2203 - 2208.
 256. Ang S.G. Synthesis, crystal structures and magnetic properties of one- and two-dimensional copper(II) complexes bridged by succinate / S.G. Ang, B.W. Sun, S. Gao // Inorg. Chem. Commun. - 2004. - V. 7, No 6. - P. 795 - 798.
 257. Assemblies based on *trans*-oxamidato-bridged copper(II) building blocks and the spacer succinate / H-X. Zhang, B-S. Kang, Z-Y. Zhou [et al.] // Inorg. Chem. Commun. 2001. - V. 4, No 12. - P. 695 - 698.

258. Ying E-B. Syntheses, crystal structures and properties of two Cu(II) coordination polymers: $\text{Cu}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{HL})_2$ and $\text{Cu}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{L}$ with $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4 = \text{imidazole}$, $\text{H}_2\text{L} = \text{adipic acid}$ / E-B. Ying, Y-Q. Zheng, H-J. Zhang // J. Mol. Struct. - 2004. - V. 693, No 1-3. - P. 73 - 80.
259. Wei D-Y. Sebacato-bridged Cu(II) phen complexes: syntheses and crystal structures of $_{2\infty}[\text{Cu}_2(\text{phen})_2\text{L}_{4/2}](\text{H}_2\text{O})_6$ and $[(\text{phen})_2\text{Cu}(\mu\text{-L})\text{Cu}(\text{phen})_2](\text{HL})_2 (\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})_4$ ($\text{H}_2\text{L} = \text{sebacic acid}$; phen = 1,10-phenanthroline) / D-Y. Wei, Z-P. Kong, Y-Q. Zheng // Polyhedron. - 2002. - V. 21, No 16. - P. 1621 - 1628.
260. Fu R-B. Crystal structures of five transition-metal 1,4-butylenediphosphonates / R-B. Fu, X-T. Wu, S-M. Hu // Polyhedron. - 2003. - V. 22, No 19. - P. 2739 - 2744.
261. Bronisz R. 1,4-Di(1,2,3,4-tetrazol-2-yl)butane as a precursor of new 2D and 3D coordination polymers of Cu(II) / R. Bronisz // Inorg. Chim. Acta. - 2004. - V. 357, No 2. - P. 396 - 404.
262. Exchange interaction in multinuclear transition-metal complexes. 3. Synthesis, x-ray structure, and magnetic properties of $\text{Cu}_2\text{L}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ($\text{L}^{2-} = \text{anion of N,N'-bis}((2\text{-(o-hydroxybenzhydrylidene)amino)ethyl)-1,2\text{-ethanediamine})$, a one-dimensional Heisenberg antiferromagnet having through-bond coupled copper(II) ions / B. Chiari, W.E. Hatfield, O. Piovesana [et al.] // Inorg. Chem. - 1983. - V. 22, No 10. - P. 1468 - 1473.
263. Синтез и исследование строения биядерных комплексов меди(II) на основе ацилгидразонов N-замещенных производных аспарагиновой кислоты / В.Ф. Шульгин, Э.Б. Русанов, А.Н. Гусев, Е.А. Замниус, О.В. Конник // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2009. - Т. 22(61), № 4. – С. 338 - 345.
264. Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с салицилиденгидразонами N-бензоиламинокарбоновых кислот / В.Ф. Шульгин, Е.А. Замниус, А.Н. Гусев, О.В. Конник, Э.Б. Русанов, В.Я. Зуб, В.В. Минин // Журн. неорган. химии. – 2011. - Т. 56, № 10. - С. 1678 - 1682.
265. Биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразонами N-бензолсульфонил-L-аспарагиновой кислоты // В.Ф. Шульгин, Е.А. Замниус, А.Н. Гусев, О.В. Конник, Э.Б. Русанов, В.Я. Зуб, В.В. Минин // Координац. химия. – 2011. - Т. 37, № 11. - С. 814 – 819.

266. Полімерна комплексна координаційна сполука купруму – катена-μ-[N,N'-біс(2-гідроксибензиліден)-N-бензоїл-L-аспарагіinato(-4)дикупрум (+2) біс(піридин)]. Патент 57642 Україна, C07D 307/00; В.Ф. Шульгін, О.М. Гусев, К.А. Замніус, О.В. Коннік (Україна); Таврійський національний університет імені В.І. Вернадського. № у 2010 09024. – Заявл. 19.07.2010. – Опубл. 10.03.2011. - Бюл. № 5. – 4 с.
267. Tables of bond lengths determined by X-Ray and neutron diffraction. Part 1 / Bond lengths in organic compounds / F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson [et al.] // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. - 1987. - Suppl. P. S1 - S19.
268. Коган В.А. Стереохимия обменного фрагмента M_2O_2 и магнитные свойства биядерных комплексов на основе гидразонов / В.А. Коган, В.В. Луков // Координац. химия. - 1993. - Т. 19, № 6. - С. 476 - 486.
269. Crystallographic, Spectroscopic and Theoretical Studies of an Electron-Delocalized Cu(1.5)-Cu(1.5) Complex / M.E. Barr, P.H. Smith, W.E. Antholine [et al.] // Chem. Commun. - 1993. - P. 1649 - 1952.
270. Kasumov V.T. Synthesis, Spectroscopic Characterization, and Oxidative C-C Coupling in New Copper(II) Salicylaldiminates Containing Sterically Hindered Phenol / V.T. Kasumov, F.Z. Köksal // Anorg. Allg. Chem. – 2001. - V. 627. - P. 2553 - 2558.
271. A one-dimensional assembly of a square-planar copper(II) complexes with alternating short and long Cu...Cu distances. Metal ion spin-exchange via π - π interactions / S. Das, G.P. Muthukumaragopal, S. Pal [et al.] // New. J. Chem. – 2003, № 7. - P. 1102 - 1107.
272. Строение и магнитные свойства комплекса меди(II) с 2,4-дихлорфеноксиацетилгидразоном салицилового альдегида / В.Ф. Шульгин, О.В. Конник, К.В. Работягов [и др.] // Журн. неорганической химии. - 1994. - Т. 39, № 3. - С. 450 - 453.
273. Синтез и строение комплекса меди(II) с γ -салицилиденгидразоном 2-салицилидениминоглутаровой кислоты / А.Н. Гусев, Е.А. Замниус, В.Ф. Шульгин, О.В. Конник, И.Л. Еременко, Г.Г. Александров // Журн. неорганической химии. – 2011. - Т. 56, № 11. - С. 1811 - 1815.
274. Miller J.S. Organometallic magnets / J.S. Miller, A.J. Epstein // Coord. Chem.

- Rev. - 2000. - V. 206–207. - P. 651 - 660.
275. Tables of bond lengths determined by X-Ray and neutron diffraction. Part 2. Organometallic compounds and co-ordination complexes of the d- and f-block metals / G. Orpen, L. Brammer, F.H. Allen [et al.] // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1989. Suppl. P. S1 - S83.
 276. Конник О.В. Спейсерированные координационные соединения меди(II) на основе салицилиденгидразона иминодиуксусной кислоты / О.В. Конник, Е.А. Замниус, А.Н. Гусев, В.Ф. Шульгин // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2014. - Т. 27(66), № 3. – С. 194-203.
 277. Конник О.В. Трехъядерные комплексы меди(II) на основе салицилиденгидразона иминодиуксусной кислоты / О.В. Конник, В.Ф. Шульгин, Е.А. Замниус [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2014. - Т. 60, № 5. - С. 664-671.
 278. Synthesis, electrochemical and magnetic properties of Cu₃ complexes of a series of new compartmental trinucleating ligands H₄L / X. Chen, S. Zhan, C. Hu [et al.] // Dalton Trans. – 1997, No 1. - P. 245 - 250.
 279. Trinuclear complexes of a series of ‘tritopic’ hydrazide ligands - structural and magnetic properties / V.A. Milway, L. Zhao, T.S.M. Abedin [et al.] // Polyhedron. - 2003. – V. 22. – P. 1271 - 1279.
 280. Adams H. A coordination polymer derived from the copper(II) complex of a bis-(salicylhydrazone) derived from iminodiacetic acid diethyl ester / H. Adams, D. E. Fenton, G. Minardi // Inorg. Chem. Commun. – 2000. - V. 3, No 1. – P. 24 - 28.
 281. Молекулярная и кристаллическая структура триядерного комплекса меди(II) с диацилдигидразином глутаровой и салициловой кислот / В.Ф. Шульгин, Э.Б. Русанов, А.И. Обух, О.В. Конник // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2008. - Т. 21(61), № 1. - С. 180 - 184.
 282. Синтез и исследование строения триядерного комплекса меди(II) с диацилдигидразином салициловой кислоты / В.Ф. Шульгин, А.И. Обух, Э.Б. Русанов, Е.А. Сарнит, О.В. Конник // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2008. -

- Т. 21(60), № 2. - С. 187 - 192.
283. Трехъядерные комплексы меди(II) с диацилгидразинами алифатических дикарбоновых кислот и салициловой кислоты / В.Ф. Шульгин, А.И. Обух, О.В. Конник, Э.Б. Русанов, В.В. Минин // Журн. неорган. химии. – 2010. - Т. 55, № 10. - С. 1656 - 1659.
 284. Строеение и магнитные свойства комплексов меди(II) с диацилгидразинами салициловой кислоты / В.Ф. Шульгин, Е.А. Сарнит, О.В. Конник, Э.Б. Русанов, А.С. Богомяков, В.И. Овчаренко, В.В. Минин // Координац. химия. – 2012. - Т. 38, № 1. - С. 46 – 51.
 285. Триядерна координаційна сполука міді μ_3 -[N,N'-біс(2-гідроксибензоїл)-глутарилдигідразинато(-6)тетра(піридин) тримідь(2+)]. Патент 35989 Україна, C01G3/00; В.Ф. Шульгін, А.І. Обух, О.В. Коннік (Україна); Таврійський національний університет імені В.І. Вернадського. № u 2008 05944. – Заявл. 07.05.2008. – Опубл. 10.10.2008. - Бюл. № 19. – 4 с.
 286. Comprehensive Coordination Chemistry II. V. 1. Fundamentals: Ligands, Complexes, Synthesis, Purification and Structure / Edited by A.B.P. Lever. 2003, Elsevier Ltd. - P. 86 - 87.
 287. Das O. Angular trinuclear copper(II) complexes of N₄O-donor ligand: Syntheses, crystal structures and magnetic properties / O. Das, E. Zangrando, T. K. Paine // Inorg. Chim. Acta. – 2009. – V. 362. – P. 3617 - 3623.
 288. {[Cu(phen)]₃Cl₄}₂[GeMo₁₂O₄₀]: Synthesis, crystal structure and magnetic property of a new trinuclear copper complex based on germanomolybdate / S. Li, P. Ma, H. Niu [et al.] // Inorg. Chem. Commun. – 2010. - V. 13. – P. 805 - 808.
 289. A new one-dimensional ferromagnetic system starting from an antiferromagnetic trinuclear Cu(II) complex / J. Ribas, C. Diaz, X. Solans [et al.] // Inorg. Chim. Acta. – 1995. – V. 231. – P. 229 - 232.
 290. A trinuclear copper(II) complex with 2,5-pyridine-dicarboxylato bridges – [Cu₃(2,5-pydc)₂(Me₅dien)₂(H₂O)₂(BF₄)₂]·H₂O: Synthesis, crystal structure and magnetic properties / C.D. Ene, C. Maxim, F. Tuna [et al.] // Inorg. Chim. Acta. – 2009. – V. 362. – P. 1660 - 1664.
 291. Magnetic coupling in trinuclear partial cubane copper(II) complexes with a hydroxo bridging core and peripheral phenoxo bridges from NNO donor Schiff base

- ligands / C. Biswas, M.G.B. Drew, A. Figuerola [et al.] // *Inorg. Chim. Acta* / - 2010. - V. 363. – P. 846 - 854.
292. Theoretical study on magneto-structural correlation in trinuclear copper(II) complexes with the oxamato bridge / Y-M. Sun, C-B. Liu, Z-N. Qi [et al.] // *J. Mol. Structure: THEOCHEM*. – 2005. – V. 718. – P. 49 - 53.
 293. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of ferromagnetically coupled trinuclear copper(II) complex with 4-(isopropylamino)-1,2,4-triazole as bridging ligands / J-K. Tang, H-M. Wang, P. Cheng [et al.] // *Polyhedron*. - 2001. V. 20. - P. 675 - 670.
 294. Порай-Кошиц М.А. Кристаллохимия и стереохимия одноосновных карбоксилатов переходных металлов / М.А. Порай-Кошиц // *Журн. структ. химии*. – 1980. – Т. 21, № 3. – С. 146 - 180.
 295. Польшова Т.Н. Кристаллохимия комплексов металлов на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты и ее аналогов / Т.Н. Польшова, М.А. Порай-Кошиц // *Итоги науки и техники. Сер. "Кристаллохимия"*. - М.: ВИНТИ АН СССР. – 1984. - Т. 18. - С. 64 – 269.
 296. Ракитин Ю.В. Угловая зависимость сверхобмена / Ю.В. Ракитин, В.В. Волков, В.Т. Калинин // *Координац. химия*. – 1981. – Т. 7, № 11. – P. 1622 - 1626.
 297. Zinc(II) carboxylates with imidazole and 2-methylimidazole: unprecedented cyclic dimer and polynuclear coordination polymers based on bridging phthalate ions / S.G. Baca, I.G. Filippova, N. Gerbelevu [et al.] // *Inorg. Chim. Acta*. – 2003. – V. 344, P. 109 – 116.
 298. A structural and magnetic Investigation of Ferromagnetically Coupled Copper(II) Isophthalates / W-Z. Shen, X-Y. Chen, P. Cheng [et al.] // *Eur. J. Inorg. Chem*. – 2005. – P. 2297 – 2305.
 299. A novel two-dimensional layer network composed of cadmium and bridging isophthalate ligand / C-G. Zheng, Z-F. Chen, J. Zhang [et al.] // *Inorg. Chem. Commun*. – 2001. – V 1. – P. 165 – 167.
 300. Crane J.D. A tetracopper(II) complexes of 4,6-dimethyl-2-hydroxy-isophthalic acid comprising a dimer of dinuclear subunits / J.D. Crane, A. McLaughlin // *Inorg. Chem. Commun*. – 2004. - V. – P. 499 – 501.

301. Dinuclear copper(II) complexes with different bridging connectors / W. Huang, D. Hu, S. Gou [et al.] // *Inorg. Chem. Commun.* – 2004. – V. 4. – P. 156 – 161.
302. Mixed Ligand Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes containing terephthalato ligands. Crystal structures of diaqua(2,2'-dipyrylamine) (terephthalato) metal(II) trihydrates (metal = cobalt or nickel) / J. Rogan, D. Roletti, L. Karanović [et al.] // *Polyhedron*. – 2000. - V. 7 – P. 1415 – 1421.
303. ESR study in X, Q and W-band of ferromagnetic copper(II) layer compounds involving bridging dicarboxylate anions / S. Angelov, P. Rabu, P. Panissod [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 2001. – V. 326. – P. 13 – 19.
304. Del Sesto R.E. Copper(II) carboxylate dimers and chains / R.E. Del Sesto, L. Deakin, J.S. Miller // *Synth. Met.* – 2001. – V. 122. – P. 543 – 546.
305. Heinze K. Magnetic interactions in dinuclear triphos-cobalt complexes with Co...Co separations of 8 and 10 Å / K. Heinze, G. Huttner, P. Schober // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 1998. – V. 21. – P. 183 – 189.
306. Hong C.S. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of Cu(II) compounds bridged by the terephthalate ligand and hydrogen bonds / C.S. Hong, Y.S. You. // *Polyhedron*. – 2004. - V. 23 – P. 3043 – 3050.
307. The binuclear copper(II) complex containing the pyrazin-2,5-dicarboxylate ligand: study of the magnetic exchange through the pyrazine bridge / G. Beobide, O. Castillo, U. García-Couceiro [et al.] // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – P. 2586 – 2589.
308. Биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразонами бензолдикарбоновых кислот и пирролидином или пиперидином / В.Ф. Шульгин, Ю.В. Труш, О.В. Конник, Э.Б. Русанов, В.Я. Зуб, В.В. Минин // *Журн. неорган химии.* – 2011. - Т. 56. - № 6. - С. 919 - 925.
309. Hastly E.F. Copper(II) and vanadyl complexes of binucleating ligands. Magnetic exchange interactions propagated through an extensive organic system / E.F. Hastly, T.J. Colburn, D.N. Hedrickson // *Inorg. Chem.* – 1973. - V. 12, No 10. – P. 2414 - 2421.
310. Ривкинд А.И. Эффект перехода спиновой плотности с парамагнитного комплекса на отщепляющиеся лиганды / А.И. Ривкинд, Ю.В. Яблоков // *Докл. АН СССР.* - 1964. - Т. 158, № 6. - С. 1401 - 1404.
311. Ларин Г.М. Изомерия координационных соединений меди(II) с гидроксамо-

- выми кислотами / Г.М. Ларин., А.В. Ротов, В.И. Дзюба // Изв. АН. Сер. хим. – 1999, № 4. - С. 726 - 729.
312. Биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразонами 1,4-циклогександикарбоновой кислоты / В.Ф. Шульгин, Ю.В. Труш, О.В. Конник [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2011. - Т. 56, № 5. - С. 755 - 761.
 313. Строение и спектры ЭПР биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразонами бензолдикарбоновых кислот и трифторацетилаcetона / В.Ф. Шульгин, Ю.В. Труш, О.В. Конник [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т. 57, № 2. – С. 270 - 275.
 314. Spacer-armed copper(II) complexes with benzenecarboxylic acids and trifluoroacetylacetone aroylhydrazones / V.F. Shul'gin, O.V. Konnik, A.N. Gusev [et al.] // Dalton Trans. - 2013. - V. 42, No 48. - P. 16878 – 16886.
 315. Ацилгидразоны и их комплексы с переходными металлами / Под ред. Н.А. Сиражиддинова. – Ташкент: Фан, 1988. - 164 с.
 316. Ларин Г.М. Строение и спектры ЭПР биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразонами β -дикетонров / Г.М. Ларин, В.Ф. Шульгин, Е.Д. Мельникова // Известия АН. Серия химическая. – 2009, № 7. - С. 1304 - 1310.
 317. Синтез и исследование молекулярной структуры триядерного комплекса меди(II) с трис(салицилиденгидразоном) 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты / В.Ф. Шульгин, Э.Б. Русанов, Р.И. Гуртовой [и др.] // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2009. - Т. 22(61), № 1. - С. 189 - 194.
 318. Шульгин В.Ф. Магнитные свойства спейсерированных комплексов меди(II) // В.Ф. Шульгин, А.С. Богомяков, О.В. Конник // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2009. - Т. 22(61), № 2. - С. 212 - 219.
 319. Трехъядерный комплекс меди(II) с салицилиденгидразоном тримезиновой кислоты: синтез, строение и магнитные свойства / В.Ф. Шульгин, О.В. Конник, Р.И. Гуртовой [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2011. - Т. 56, № 4. - С. 644 - 649.
 320. Магнитные свойства спейсерированных биядерных комплексов меди(II) / В.Ф. Шульгин, О.В. Конник, А.С. Богомяков [и др.] // Журн. неорган. химии.

- 2012. - Т. 57, № 4. - С. 615 - 620.
321. Триядерна координаційна сполука міді - μ_3 -[N,N',N''- трис(саліциліден) три- мезиноїлтригідразинато(-6)тетракис(піридин)тримідь(+2)]. Патент 36758 Україна, C01G3/00; В.Ф. Шульгін, О.В. Коннік, Р.І. Гуртовий [и др.] (Україна); Таврійський національний університет імені В.І. Вернадського. № u 2008 05933. – Заявл. 07.05.2008. – Опубл. 10.11.2008. - Бюл. № 15. – 4 с.
 322. Synthesis, characterization and bioactivity of four novel trinuclear copper(II) and nickel(II) complexes with pentadentate ligands derived from N-acylsalicylhydrazide / W. Luo, X-G. Meng, J-F. Xiang [et al.] // *Inorg. Chim. Acta* – 2008. – V. 361. P. 2667 - 2676.
 323. Boča R. Antisymmetric exchange in polynuclear metal complexes / R. Boča, R. Herchel // *Coord. Chem. Rev.* – 2010. – V. 254, No 23-24. - P. 2973 - 3025.
 324. Von Dulog L. Eine stable Triradikal-Verbindung und ihre ungewöhnlichen magnetischen Eigenschaften / L. Von Dulong, J.S. Kim // *Angew. Chem.* - 1990. - Bd. 102, № 4. - S. 403 - 404.
 325. Ferromagnetic trinuclear carbonato-bridged and tetranuclear hydroxo-bridged Cu(II) compounds with 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine as ligand. X-ray structure, spectroscopy and magnetism / G.A. Van Albada, I. Mutikainen, O. Roubeau [et al.] // *Inorg. Chem. Acta.* - 2002. - V. 331, No 1. - P. 208 - 215.
 326. Hoffmann R. Benzynes, dehydroconjugated molecules, and the interaction of orbitals separated by a number of intervening sigma bonds / R. Hoffmann, A. Imamura, W.J. Hehre // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1968. - V. 90, № 6. - P. 1499 - 1509.
 327. Бродская Э.И. Орбитальные взаимодействия через пространство и через σ -связи / Э.И. Бродская, Г.В. Ратовский, М.Г. Воронков // *Успехи химии.* - 1993. - Т. 62, № 10. - С. 975 - 990.
 328. Joachim C. Distance dependence of the effective coupling parameters through conjugated ligands of the polyene type / C. Joachim, J.P. Launay, S. Woitellier // *Chem. Phys.* – 1990. – V. 147, No 1. – P. 131 - 141.
 329. Song X-Qin. Lanthanide coordination polymers: Synthesis, diverse structure and luminescence properties / X-Q. Song, Y-K. Lei, X-R. Wang [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 2014. – V. 218. – P. 202 – 212.

330. Li X. Synthesis of ion association complexes of lanthanide ions with 1,5-bis-(1'-phenyl-3'-methyl-5'-pyrazolone-4')-1,5-pentanedione and cetyltrimethyl ammonium bromide and their UV, IR, ^1H NMR, fluorescence and thermal analysis studies / X. Li, R. Yang // *Polyhedron*. – 1992. – V. 11, No 12. – P. 1545 – 1550.
331. Cerium-based triple-stranded helicates as luminescent chemosensors for the selective sensing of magnesium ions / X. Zhu, C. He, D. Dong [et al.] // *Dalton Trans.* – 2010. - V. 39, No 42. - P. 10051 - 10055.
332. Multinuclear NIR luminescent 1,4-BDC bridged Schiff-base complexes of Nd(III) / X. Lü, W. Bi, W. Chai [et al.] // *Polyhedron*. – 2009. – V. 28, No 1. – P. 27 – 32.
333. pH-sensitive fluorescent sensors based on europium(III) complexes / X. Zhang, Y. Jiao, X. Jing [et al.] // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40, No 12. - P. 2522 – 2527.
334. Каткова М.А Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов / М.А. Каткова, А.Г. Витухновский, М.Н. Бочкарев // *Успехи химии*. – 2005. – Т. 74, № 12. – С. 1193 - 1216.
335. Кузьмина Н.П. Фото- и электролюминесценция координационных соединений РЗЭ(III) / Н.П. Кузьмина, С.В. Елисеева // *Журн. неорган. химии*. – 2006. – Т. 51, № 1. – С. 80 - 96.
336. Marchetti F. Acylpyrazolone ligands: Synthesis, structures, metal coordination chemistry and applications / F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari // *Coord. Chem. Rev.* – 2005. – V. 249, No 24. – P. 2909 - 2945.
337. Coordination modes of 5-pyrazolones: A solid-state overview / J.S. Casas, M.S. Garsia-Tasende, A. Sanchez [et al.] // *Coord. Chem. Rev.* – 2007. – V. 251, No 11-12. – P. 1561 - 1589.
338. Метелица А.В. Люминесцирующие комплексы с лигандами, содержащими связь C=N / А.В. Метелица, А.С. Бурлов, С.О. Безуглый [и др.] // *Координац. химия*. - 2006. - Т. 32, № 12. - С. 894 - 905.
339. Li J. Syntheses, structures and fluorescence of lanthanide complexes of 4-acyl pyrazolone derivatives / J. Li, L. Zhang, G. Liu [et al.] // *Inorg. Chim. Acta*. - 2007. - V. 360, No 11. - P. 3504 - 3510.
340. Synthesis of novel mixed-ligand complexes of lanthanide ions with 1,4-bis-(1'-phenyl-3'-methyl-5'-pyrazolone-4')-1,4-butanedione and 1,10-phenanthroline and

- their UV, IR, ^1H NMR, fluorescence and thermal analysis studies / X. Li, H. Wanyan, W. Dong [et al.] // *Polyhedron*. – 1990. – V. 9, No 18. – P. 2285 - 2291.
341. Chelate complexes of 1,3-bis-(1'-phenyl-3'-methyl-5'-pyrazolone-4')-1,3-propanedione and 1,10-phenanthroline with lanthanide / X. Li, L. Yan, H. Wanyan [et al.] // *Polyhedron*. – 1993. – V. 12, No 16. – P. 2021 – 2025.
 342. Yang L. Synthesis and crystal structure of the dinuclear complex of 1,5-bis(1'-phenyl-3'-methyl-5'-pyrazolone-4')-1,5-pentanedione with samarium / L. Yang and R. Yang // *Polyhedron*. – 1995. – V. 14, No 4. – P. 507 – 510.
 343. Investigation on lanthanide binuclear complexes of 1,5-bis-(1'-phenyl-3'-methyl-5'-pyrazolone-4')-1,5-pentanedione and 2,2'-bipyridine / X. Li, L. Yan, H. Wanyan [et al.] // *Polyhedron*. – 1994. – V. 13, No 24. – P. 3317 - 3321.
 344. Yang L. Synthesis and structure of didysprosium complexes with a tetraketone / L. Yang, R. Yang // *J. Mol. Struct.* – 1996. – V. 380, No 1-2. – P. 75 – 84.
 345. Семёнов С.Н. Синтез, кристаллическая структура и люминесцентные свойства комплексов бисацилпиразолонов с Tb, Eu и La / С.Н. Семёнов, А.А. Дроздов, С.И. Троянов // *Материалы Международной конференции «Ломоносов-2006»*, Химия. – 2006, Т. 2 – С. 136.
 346. Li X. Synthesis of ion association complexes of lanthanide ions with 1,5-bis-(1'-phenyl-3'-methyl-5'-pyrazolone-4')-1,5-pentanedione and cetyltrimethyl ammonium bromide and their UV, IR, ^1H NMR, fluorescence and thermal analysis studies / X. Li, R. Yang // *Polyhedron*. – 1992. – V. 11, No 12. – P. 1545 – 1550.
 347. Yoshikuni T. Cerium complexes with phthaloylbis(pyrazolone) ligands as an efficient catalysts for cresols dioxygenation / T. Yoshikuni // *J. Mol. Cat. A*. – 1999. – V. 148, No 1-2. – P. 285 - 288.
 348. Yoshikuni T. Cerium complexes with acetato acylbis(pyrazolinone) ligands as an efficient catalyst for the oxidation of cresols by molecular oxygen / T. Yoshikuni // *J. Mol. Cat. A*. – 2002. – V. 187, No 1. – P. 143 – 147.
 349. Xu J. Lord of the Rings: An Octameric Lanthanum Pyrazolonate Cluster / J. Xu, K.N. Raymond // *Angew. Chem. Inter. Ed.* – 2000. – V. 39. – P. 2745 - 2747.
 350. Молекулярное строение и кристаллическая структура биядерного комплекса лантана с 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-формилпиразолом / В.Ф. Шульгин, С.В. Абхаирова, О.В. Конник [и др.] // *Ученые записки Таврического нацио-*

- нального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2009. - Т. 22(61), № 4. - С 332 - 337.
351. Синтез, строение и люминесцентные свойства координационных соединений лантанидов с 3-метил-4-формил-1-фенилпиразол-5-оном / В.Ф. Шульгин, С.В. Абхаирова, О.В. Конник [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2012. - Т. 57, - № 3. - С. 476 - 483.
 352. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов / Н.С. Полуэктов, Л.И. Кононенко, Н.П. Ефрюшина [и др.] – Киев: Наукова думка, 1989. - 254 с.
 353. Synthesis, structure and luminescence properties of new rare earth metal complexes with 1-phenyl-3-methyl-4-acylpyrazol-5-ones / C. Pettinari, F. Marchetti, P. Riccardo [et al.] // Dalton Trans. – 2002, № 7. – P. 1409 - 1415.
 354. Jeong Yu. An observation of back energy transfer in complex Tb(III) with 2-naphthoate in methanol / Yu Jeong // J. Luminesc. – 1998. – V. 78, № 4. – P. 265 - 270.
 355. Dexter D.L. A theory of sensitized luminescence in solid / D.L. Dexter // J. Chem. Phys. – 1953. – V. 21, № 5. – P. 836 - 850.
 356. Коровін Ю.В. Комплексні сполуки лантанідів з макроциклічними лігандами. Люмінесцентні властивості в інфрачервоній області: автореф. дис. ... доктор. хім. наук: 02.00.02 / Коровін Юрій Вікторович. – Одесса, 2004. – 30 с.
 357. Enhancement of luminescence of Nd³⁺ complexes with deuterated hexafluoroacetylacetonato ligands in organic solvent / Y. Hasegawa, K. Murakoshi, Y. Wada [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 1996. – V. 248, №2. – P. 8 - 12.
 358. Strategies for enhancing photoluminescence of Nd³⁺ in liquid media / S. Yanagida, Y. Hasegawa, K. Murakoshi [et al.] // Coord. Chem. Rev. – 1998. – V. 171, № 3. – P. 461 - 480.
 359. Parker D. Taking advantage of the pH and pO₂ sensitivity of a luminescent macrocyclic terbium phenanthridyl complex / D. Parker, J.A.G. Williams // Chem. Commun. – 1998, №2. - P. 245 - 246.
 360. Jeonga Yu. An observation of back energy transfer in complex Tb(III) with 2-naphthoate in methanol / Y. Jeonga // J. Lumin. – 1998. – V. 78, № 4. – P. 265 - 270.

361. Tsaryuk V. The structure of ligands and effects of the europium luminescence excitation / V. Tsaryuk V. Zolin, J. Legendziewicz // *J. Lumin.* – 2003. – V. 102-103. – P. 744 - 750.
362. Гетеролигандные координационные соединения лантанидов с 3-метил-4-формил-1-фенил-5-пиразолоном и 1,10-фенантролином / О.В. Конник, В.Ф. Шульгин, С.В. Абхаирова [и др.] // *Координац. химия.* - 2013. - Т. 40, № 1. - С. 32 - 28.
363. Суглобов Д.Н. Летучие органические и комплексные соединения f-элементов / Д.Н. Суглобов, Г.В. Сидоренко, Е.К. Легин. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 208 с.
364. Кузьмина Н.П. Строение и летучесть фенантролин- β -дикетонатных комплексов РЗЭ / Н.П. Кузьмина, А.В.Миронов, А.Ю. Рогачев // *Российский хим. журн.* – 2004. – Т. 48, № 1. – С. 15 - 23.
365. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов / К.Б. Яцимирский, Н.А. Костромина, З.А. Шека [и др.]. – К.: Наукова Думка, 1966. – 493 с.
366. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield / M. Latva, H. Takalo, V. Mikkala [et al.] // *J. Lumin.* - 1997. - V. 75, No 1. - P. 149 - 169.
367. Кристаллическая структура анионных комплексов европия с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолоном-5 / В.Ф. Шульгин, С.В. Абхаирова, О.В. Конник [и др.] // *Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия».* – 2011. - Т. 24(63), № 2. – С. 402 - 407.
368. Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-4-формил-1-фенил-5-пиразолоном / В.Ф. Шульгин, С.В. Абхаирова, О.В. Конник [и др.] // *Журн. неорган. химии.* – 2013. - Т. 58, № 6. - С. 769 - 774.
369. The lanthanide anionic complexes with 3-methyl-1-phenyl- 4-formylpirazol-5-one and hydroxonium cation as a counter ion / V.F. Shul'gin, O.V. Konnik, S.V. Abchairova [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 2013. - V. 402. - P. 33 - 38.
370. Lanthanide metal complexes containing the first structurally characterized β -diketonate acid stabilized by hydrogen bonding / C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani [et al.] // *Inorg.Chem. Commun.* – 2003. – V. 6. – P. 48 - 51.

371. Synthesis and bright luminescence of lanthanide (Eu(III), Tb(III)) complexes sensitized with a novel organic ligand / B-L. An, M-L. Gong, K-W. Cheah [et al.] // Chem. Phys. Let. –2004. – V. 5-6. – P. 345 - 350.
372. Синтез и исследование строения координационных соединений кобальта(II) и меди(II) с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолоном-5 / В.Ф. Шульгин, Н.С. Певзнер, О.И. Коншина, О.В. Конник, Г.Г. Александров, И.Л. Еременко // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2011. - Т. 24(63), № 1. - С. 225 - 231.
373. Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-4-формил-1-фенил-пиразол-5-оном / В.Ф. Шульгин, Н.С. Певзнер, О.В. Конник [и др.] // Журн. неорган. химии. - 2014. - Т. 59, № 2. - С. 184 - 189.
374. Liguori P.F. Non-classical anticancer agents: synthesis and biological evaluation of zinc(II) heteroleptic complexes / P.F. Liguori, A. Valentini // Dalton Trans. - 2010. - V. 39. - P. 4205 - 4212.
375. Гринвуд Н. Химия элементов / Н. Гринвуд, А. Эрншо // М.: Бинوم, 2008. - Т. 2. - 670 с.
376. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений / Э. Ливер - М.: Мир, 1987. Т. 2. - 443 с.
377. Молекулярное строение биядерного комплекса лантана с сукцинилдигидразоном 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолана-5 / В.Ф. Шульгин, З.З. Бекирова, О.В. Конник [и др.] // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия». - 2011. - Т. 24(63), № 1. - С. 220 - 224.
378. Кристаллическая структура биядерного комплекса самария на основе дигидразона малоновой кислоты и 1-фенил-3-метил-4-формил-пиразолана / В.Ф. Шульгин, З.З. Бекирова, О.В. Конник [и др.] // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2012. - Т. 25(64), № 1. - С. 314 - 319.
379. Патент України 71203. Спейсеровані біядерні комплексні сполуки самарію(III) з ацилдигідразонами насичених дикарбонових кислот і 1-феніл-3-метил-4-форміл-5-піразолоном., C07D 307/00; В.Ф. Шульгін, З.З. Бекірова, О.В. Коннік; Таврійський національний університет імені В.І. Вернадського.

- № и 2011 14281. – Заявл. 02.12.2011. – Оpubл. 10.07.2012. – Бюл. № 13. – 4 с.
380. Координационные соединения неодима(III) с ацилгидразонами предельных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / В.Ф. Шульгин, З.З. Бекирова, О.В. Конник [и др.] // Координац. химия, 2014. - Т. 40, № 6. - С. 374 - 378.
 381. Координационные соединения самария с ацилгидразонами предельных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / В.Ф. Шульгин, З.З. Бекирова, О.В. Конник [и др.] // Журн. неорган. химии - 2014. - Т. 59, № 5. - С. 606 - 611.
 382. Координационные соединения неодима, самария и европия с ацилдигидразонами имино-, оксо- и тиодиуксусной кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / О.В. Конник, З.З. Бекирова, В.Ф. Шульгин [и др.] / Журнал неорган. химии. - 2014. - Т. 59, № 4. - С. 462 - 469.
 383. Синтез и молекулярная структура биядерных комплексов самария и гадолиния на основе диацилгидразонов 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / В.Ф. Шульгин, З.З. Бекирова, О.В. Конник [и др.] // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2011. - Т. 25(64), № 2. - С. 279 - 287.
 384. Координационные соединения гадолиния с диацилдигидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / О.В. Конник, З.З. Бекирова, В.Ф. Шульгин [и др.] // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология – 2014. – Т. 57, № 2. С. 10 - 14.
 385. McInnes E.J.L. Solid-State Materials, Including Ceramics and Minerals. 4.14 – Molecular Magnets / E.J.L. McInnes, R.E.P. Winpenny // Comprehensive Inorganic Chemistry II. From Elements to Applications. V. 4. – 2013. - P. 371 - 395.
 386. Coronado E. Functional Materials, Environmental and Biological Applications From Fundamentals to Applications. 12.07 – Organometallic Magnetic Materials / E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, J.S. Miller // Comprehensive Organometallic Chemistry. - V. 12. – 2007. – P. 413 - 443.
 387. Chan K.W-Y. Small molecular gadolinium(III) complexes as MRI contrast agents for diagnostic imaging / K.W-Y. Chan, W-T. Wong // Coord. Chem. Rev. - 2007. - V. 251, No 17-18. – P. 2428 - 2451.

388. Effects of motexafin Gadolinium on tumor metabolism and radiation sensitivity / S. Xu, K. Zakian, H. Thaler [et al.] // *Int. J. Radiation Oncology Biol. Phys.* – 2001. – V. 49, No. 5. – P. 1381 - 1390.
389. A step further in the comprehension of the magnetic coupling in gadolinium(III)-based carboxylate complexes / L. Canadillas-Delgado, J. Pasan, O. Fabelo [et al.] // *Polyhedron*. – 2013. – V. 52. – P. 321 – 332.
390. Correlations between structure and magnetism of three N,N'-ethylene-bis(3-methoxysalicylideneimine) gadolinium complexes / T. Gao, P-F. Yan, G-M. Li [et al.] // *Solid State Sciences*. – 2010. – V. 12, No 4. – P. 597 - 604.
391. Li W-S. A self-assembly heterotrinnuclear gadolinium(III)–iron(II) complex as a MRI contrast agent / W-S. Li, J. Luo, Z-N. Chen // *Inorg. Chem. Commun.* – 2011. – V. 14, No 12 – P. 1898 – 1900.
392. Belford G. Eigenfields: A practical direct calculation of resonance fields and intensities for field-swept fixed-frequency spectrometers / G. Belford, R.L. Belford, J.F. Burkhaven // *J. Magn. Res.* – 1973. – V. 11, No 2. – P. 251 - 265.
393. Rajeshkumar T. A computational perspective on magnetic coupling, magneto-structural correlations and magneto-caloric effect of a ferromagnetically coupled {Gd^{III}–Gd^{III}} Pair / T. Rajeshkumar, S.K. Singh // *Polyhedron*. – 2013. – V. 52. – P. 1299 - 1305.
394. Molecular Structure and Magnetic Properties of Acetato-Bridged Lanthanide(III) Dimers / A. Panagiotopoulos, T.F. Zafiropoulos, S.P. Perlepes [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34, No 4. – P. 4918 - 4920.
395. Mono-, Di- and Polymeric Calcium and Gadolinium Complexes of the Tripodal Ligand 2,2',2''-Nitrilotribenzoic Acid / S. Wörl, I.O. Fritsky, D. Hellwinkel [et al.] // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005, No 4. – P. 759 – 765.
396. Конник О.В. Координационные соединения диспрозия(III) с диацилгидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / О.В. Конник, В.Ф. Шульгин, З.З. Бекирова [и др.] // *Журн. неорган. химии*, 2014. – Т. 59, № 11. – С. 1481 - 1487.
397. Sulway S. Single-molecule magnetism in cyclopentadienyl-dysprosium chlorides / S. Sulway, R.A. Layfield, F. Tuna [et al.] // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48. – P. 1508 - 1510.

398. Ma Y. Pyrazine-bridged Dy₂ single-molecule magnet with a large anisotropic barrier / Y. Ma, G-F. Xu, X. Yang [et al.] // Chem. Commun. - 2012. - V. 46. - P. 8264 - 8266.
399. Supramolecular architectures for controlling slow magnetic relaxation in field-induced single-molecular magnets / F. Habib, J. Long, P-H. Lin [et al.] // Chem. Science. - 2012. - V. 3. - P. 2158 - 2164.
400. Lanthanide complexes of tritopic bis(hydrazone) ligands: single-molecule magnet behavior in a linear Dy^{III}₃ complex / M.U. Anwar, S.S. Tandon, L.N. Dawe [et al.] // Inorg. Chem. - 2012. - V. 51. - P. 1028 - 1034.
401. Slow magnetic relaxation in an asymmetrically coupled heptanuclear Dysprosium(III)–Nickel(II) architecture / B. Joarder, A.K. Chaudhari, G. Roges [et al.] // Dalton Trans. - 2012. - V. 41. - P. 7695 - 7701.
402. Single-ion magnet behavior of a new mononuclear dysprosium complex / Z-L. Wang, J. Lu, C-Y. Gao [et al.] // Inorg. Chem. Commun. - 2013. - V. 27. - P. 127 - 130.
403. Wang Y-L. Syntheses, Structures, and Magnetic and Luminescence Properties of a New Dy^{III}-Based Single-Ion Magnet / Y-L.Wang, Y.Ma, X.Yang [et al.] // Inorg. Chem. - 2013. - V. 52, No 13. - P. 7380 - 7386.
404. Magnetic bistability in a metal-ion cluster / R. Sessoll, D. Gatteschi, A. Caneschi [et al.] // Nature. - 1993. - V. 365. - P. 141 - 143.
405. Wernsdorfer W. / Quantum Phase Interference and Parity Effects in Magnetic Molecular Clusters // W. Wernsdorfer, R. Sessoli // Science. - 1999. - V. 284. - P. 133 - 135.
406. Ishikawa N. / Quantum Tunneling of Magnetization in Lanthanide Single-Molecule Magnets: Bis(phthalocyaninato)terbium and Bis(phthalocyaninato) dysprosium Anions // Angew. Chem. Int. Ed. - 2005. - V. 44. - P. 2931 - 2935.
407. Single-Molecule Magnet Behavior for Antiferromagnetically Superexchange-Coupled Dinuclear Dysprosium(III) Complex / J. Long, F. Habib, P-H. Lin [et al.] // J. Am. Chem. Soc. - 2011. - V. 133. - P. 5319-5328.
408. Structures, luminescent and magnetic properties of six lanthanide-organic frameworks: observation of slow magnetic relaxation behavior in the Dy^{III} compound / Y.-L. Hou, G. Xiong, B. Shen [et al.] // Dalton Trans. - 2013. - V. 42. - P. 3587 -

3596.

- 409. Машковский М.Д. Лекарственные средства (в 2-х томах) / М.Д. Машковский – М.: Новая волна, 2005. – 435 с.
- 410. Long-Range Stereocontrol in the Self-Assembly of Two-Nanometer-Dimensioned Triple-Stranded Dinuclear Helicates / M. Albrecht, I. Janser, H. Houjou [et al.] // Chem. Eur. J. – 2004. – V. 10. – P. 2839 - 2850.
- 411. Потапов В.М. Стереохимия / В.М. Потапов - М.: Химия, 1988. - 464 с.
- 412. Leuenberger M. / Quantum computing in molecular magnets // M. Leuenberger, D. Loss // Nature. – 2001. – V. 410. – P. 789 - 793.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Кристаллографические параметры, детали расшифровки и
уточнения структур.

Таблица А1

Параметр	1a	7a
CCDC No	1033015	826021
Состав	$[\text{Cu}_2\text{L1} \cdot 2\text{Py}] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}_2\text{L3} \cdot 2\text{Py}] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
Брутто-формула	$\text{C}_{37}\text{H}_{39}\text{Cu}_2\text{N}_7\text{O}_8$	$\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{Cu}_2\text{N}_7\text{O}_{7,5}\text{S}$
Размеры кристалла, мм	$0,40 \times 0,13 \times 0,07$	$0,36 \times 0,24 \times 0,04$
M_r	836,83	817,81
Сингония	моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P2_1$	$P\bar{1}$
a (Å)	10,3316(7)	10,4714(4),
b (Å)	16,7552(9)	12,9702(5),
c (Å)	11,0137(6)	14,6187(9)
α		104,763(2)
β	105,758(3)	93,082(2) ^o
γ		111,4240(10) ^o
Z	2	2
V(Å ³)	1834,91(19)	1763,31(14)
Температура (K)	296(2)	293(3)
$\mu(\text{mm}^{-1})$	1,222	1,325
d(выч.) (г/см ³)	1,515	1,540
Область θ (град)	1,92–26,54	1,77–26,54
Диапазон изменения ин- дексов	$-12 < h < 12$ $-20 < k < 20$ $-13 < l < 11$	$-13 < h < 13$ $-16 < k < 15$ $-15 < l < 18$
Измерено рефлексов	12706	20914
Число независимых отражений	5891	6811
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	4128	4780
Число уточняемых параметров	507	479
R^*	0,0489	0,0394
R_w^*	0,0755	0,1000
GOOF	0,974	1,118
$\Delta\rho$. max.; min. (e·Å ⁻³)	0,08; -0,458	0,65; -0,38

Таблица A1 (продолжение)

Параметр	9a	11
CCDC No	844934	826021
Состав	$[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 2\text{Py}]_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}_2\text{L6Zn}(\text{Ac})_2\cdot 2\text{Py}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Брутто-формула	$\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{Cu}_2\text{N}_5\text{O}_9$	$\text{C}_{42}\text{H}_{45}\text{Cu}_2\text{N}_9\text{O}_{12}\text{Zn}$
Размеры кристалла, мм	$0,34 \times 0,23 \times 0,11$	$0,45 \times 0,50 \times 0,30$
M_r	722,68	1060,32
Сингония	моноклинная	ромбическая
Пр. гр.	$P2_1$	$C2/c$
a (Å)	13,0663(9)	31,6974(12)
b (Å)	16,5553(11);	10,3023(4)
c (Å)	17,7650(12)	16,4714(7)
α		
β	97,9420(10)	119,7460(10)
γ		
Z	4	4
$V(\text{Å}^3)$	3806,0(4)	4670,1(3)
Температура (К)	120(2)	296(2)
$\mu(\text{mm}^{-1})$	1,171	1,482
$d(\text{выч.}) (\text{г/см}^3)$	1,26	1,543
Область θ (град)	1,62–25,68	2,11 - 26,50
Диапазон изменения индексов	$-15 < h < 15$ $-20 < k < 20$ $-21 < l < 22$	$-39 < h < 30$ $-12 < k < 10$ $-20 < l < 20$
Измерено рефлексов	20275	22499
Число независимых отражений	11963	4832
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	7826	3513
Число уточняемых параметров	812	319
R^*	0,0658	0,0382
R_w^*	0,1725	0,1010
GOOF	1,006	1,060
$\Delta\rho$. max.; min. ($\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$)	1,461; -1,065	0,723; -0,523

Таблица A1 (продолжение)

Параметр	15a	18
CCDC No	785469	785470
Состав	[Cu ₃ L7 ³ ·4Py]	[Cu ₂ L7·4Py]
Брутто-формула	C ₄₉ H ₄₄ Cu ₃ N ₁₀ O ₆	C ₃₄ H ₂₈ Cu ₂ N ₆ O ₄
Размеры кристалла, мм	0,60 × 0,30 × 0,10	0,50 × 0,40 × 0,20
M _r	1059,56	711,70
Сингония	триклинная	моноклинная
Пр. гр.	P $\bar{1}$	P2 ₁ /n
a (Å)	11,6302(14)	16,8392(15)
b (Å)	12,2326(16)	11,4833(10)
c (Å)	16,548(2)	17,6194(14)
α	82,770(4)	
β	78,285(4)	114,140(4)
γ	88,019(4)	
Z	2	4
V(Å ³)	2286,8(5)	3109,1(5)
Температура (K)	108(2)	296(2)
μ(mm ⁻¹)	1,445	1,417
d(выч.) (г/см ³)	1,539	1,520
Область θ (град)	2,22–26,20	2,11 - 25,50
Диапазон изменения ин- дексов	-10 < h < 13	-14 < h < 20
	-15 < k < 15	-8 < k < 13
	-14 < l < 20	- 1 < l < 21
Измерено рефлексов	13999	17371
Число независимых отражений	6546	5770
Число рефлексов с I > 2σ(I)	6043	3816
Число уточняемых параметров	604	415
R [*]	0,0463	0,0823
R _w [*]	0,1259	0,2209
GOOF	1,047	1,000
Δρ. max.; min. (e·Å ⁻³)	0,735; -0,730	3,161; -0,964

Таблица A1 (продолжение)

Параметр	21a	27
CCDC No	854447	854447
Состав	$[\text{Cu}_2\text{L11}\cdot 4\text{Pirr}]\cdot \text{CH}_3\text{OH}$	$[\text{Cu}_2\text{L13}\cdot 2\text{Py}]$
Брутто-формула	$\text{C}_{39}\text{H}_{54}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_5$	$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_4$
Размеры кристалла, мм	$0,50 \times 0,25 \times 0,20$	$0,47 \times 0,20 \times 0,11$
M_r	841,98	7689,70
Сингония	моноклинная	триклинная
Пр. гр.	$C2/c$	$P\bar{1}$
a (Å)	15,5142(7)	8,1852(4)
b (Å)	13,8784(6)	8,5157(5)
c (Å)	17,8873(8)	11,6553(7)
α		80,678(3)
β	91,990(2)	70,041(4)
γ		74,803(3)
Z	4	1
V (Å ³)	3849,0(3)	734,55(7)
Температура (К)	296(2)	296(2)
μ (mm ⁻¹)	1,160	1,497
d (выч.) (г/см ³)	1,453	1,559
Область θ (град)	2,25–26,98	2,49 - 26,92
Диапазон изменения индексов	$-19 < h < 19$	$-9 < h < 10$
	$-17 < k < 17$	$-8 < k < 10$
	$-17 < l < 22$	$-14 < l < 14$
Измерено рефлексов	17713	7568
Число независимых отражений	4269	3053
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	3528	2245
Число уточняемых параметров	365	199
R^*	0,0303	0,0396
R_w^*	0,0827	0,842
GOOF	1,027	1,047
$\Delta\rho$. max.; min. (e·Å ⁻³)	0,68; -0,306	0,344; -0,324

Таблица A1 (продолжение)

Параметр	29	30
CCDC No	913815	945251
Состав	[Cu ₂ L15·2Py]	[Cu ₂ L16·4Py]
Брутто-формула	C ₂₈ H ₂₂ Cu ₂ F ₆ N ₆ O ₄	C ₃₈ H ₃₂ Cu ₂ F ₆ N ₈ O ₄
Размеры кристалла, мм	0,47 × 0,35 × 0,16	0,23 × 0,14 × 0,08
M _r	747,60	905,80
Сингония	триклинная	триклинная
Пр. гр.	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
a (Å)	9,2298(4)	8,5178(8)
b (Å)	11,8510(6)	10,1345(9)
c (Å)	13,8314(7)	11,4603(10)
α	90,780(3)	76,1010(10)
β	96,124(3)	87,2830(10)
γ	99,264(3)	84,2060(10)
Z	2	1
V(Å ³)	1483,93(12)	955,15(15)
Температура (K)	296(2)	173(2)
μ (mm ⁻¹)	1,517	1,195
d(выч.) (г/см ³)	1,673	1,575
Область θ (град)	1,74–26,28	2,40 - 26,76
Диапазон изменения индексов	-11 < h < 11	-11 < h < 11
	-15 < k < 14	-14 < k < 14
	-16 < l < 17	- 15 < l < 15
Измерено рефлексов	15665	10254
Число независимых отражений	5941	5221
Число рефлексов с I > 2 σ (I)	4179	4029
Число уточняемых параметров	417	262
R [*]	0,0357	0,0441
R _w [*]	0,0646	0,0633
GOOF	1,680	1,000
$\Delta\rho$. max.; min. (e·Å ⁻³)	0,352; -0,370	0,491; -0,538

Таблица А1 (продолжение)

Параметр	31	32
CCDC No	945252	849026
Состав	$[\text{Cu}_3\text{L17}\cdot 6\text{Py}]\cdot 2\text{Py}$	$[\text{Cu}_3\text{L18}\cdot 4\text{Py}]\cdot \text{CH}_3\text{OH}$
Брутто-формула	$\text{C}_{64}\text{H}_{55}\text{Cu}_3\text{F}_9\text{N}_{14}\text{O}_6$	$\text{C}_{51}\text{H}_{42}\text{Cu}_3\text{N}_{10}\text{O}_7$
Размеры кристалла, мм	$0,33 \times 0,22 \times 0,10$	$0,55 \times 0,40 \times 0,12$
M_r	1477,84	1097,57
Сингония	триклинная	триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	12,6441(4)	11,7940(4)
b (Å)	18,1616(6)	13,7241(5)
c (Å)	18,3761(6)	15,8993(6)
α	118,9430(10)	107,4120(10)
β	107,3080(10)	94,2900(10)
γ	90,6890(10)	105,5650(10)
Z	2	2
$V(\text{Å}^3)$	3463,56(19)	2331,60(15)
Температура (К)	173(2)	173(2)
$\mu(\text{mm}^{-1})$	0,996	1,195
d(выч.) ($\text{г}/\text{см}^3$)	1,417	1,563
Область θ (град)	2,31–27,01	2,04 - 28,87
Диапазон изменения ин- дексов	$-11 < h < 16$	$-16 < h < 15$
	$-23 < k < 23$	$-18 < k < 18$
	$-23 < l < 23$	$-20 < l < 21$
Измерено рефлексов	39930	26599
Число независимых отражений	15046	11829
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	9873	7636
Число уточняемых параметров	723	262
R^*	0,0710	0,0465
R_w^*	0,1119	0,1198
GOOF	1,024	0,949
$\Delta\rho$. max.; min. ($\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$)	1,108; -1,139	0,545; -0,555

Таблица A1 (продолжение)

Параметр/комплекс	33a	47a
CCDC No	881782	919695
Состав	$[\text{La}_2\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{MeOH}$	$[\text{TbL}_3 \cdot \text{phen}]$
Брутто-формула	$\text{C}_{68}\text{H}_{68}\text{N}_{12}\text{O}_{17}\text{La}_2$	$\text{C}_{45}\text{H}_{35}\text{N}_8\text{O}_6\text{Tb}$
Размеры кристалла, мм	0,25×0,25×0,20	0,19×0,15×0,10
M_r	1603,16	942,73
Сингония	триклинная	триклинная
Пр. гр.	$P1$	$P\bar{1}$
a (Å)	15,050(3)	11,2024(2)
b (Å)	16,884(3)	19,4206(4)
c (Å)	17,006(3)	19,9162(3)
α (°)	116,40(3)	83,3930(10)
β (°)	97,31(3)	75,9400(10)
γ (°)	108,73(3)	84,9110(10)
Z	2	4
$V(\text{Å}^3)$	3475,0(20)	4166,89(13)
Температура (K)	296(2)	296(2)
$\mu(\text{mm}^{-1})$	1,290	1,503
$d(\text{выч.})$ (г/см ³)	1,532	1,539
Область θ (град)	1,41 - 26,37	3,05 – 30,37
Диапазон изменения индексов	$-18 < h < 18$ $-21 < k < 21$ $-21 < l < 21$	$-14 < h < 14$ $-22 < k < 24$ $-24 < l < 24$
Измерено рефлексов	31809	69185
Число независимых отражений	14190	17127
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	14190	10900
Число уточняемых параметров	904	1081
R^*	0,0741	0,0375
R_w^*	0,1153	0,0817
GOOF	0,993	0,809
$\Delta\rho$. max.; min (e·Å ⁻³)	0,713; -0,790	0,420; -0,848

Таблица А1 (продолжение)

Параметр/комплекс	50a	56a
CCDC No	828221	848858
Состав	$[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})][\text{EuL}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{NBu}_4][\text{EuL}_4]$
Брутто-формула	$\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{NaO}_{10}\text{Eu}$	$\text{C}_{60}\text{H}_{72}\text{N}_9\text{O}_8\text{Eu}$
Размеры кристалла, мм	0,45×0,24×0,14	0,18×0,06×0,04
M_r	1015,79	1199,23
Сингония	тетрагональная	орторомбическая
Пр. гр.	$I\bar{4}c2$	Iba2
a (Å)	16,365(1)	16,428(2)
b (Å)	16,365(1)	16,749(2)
c (Å)	16,3654(10)	16,231(2)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
Z	4	4
$V(\text{Å}^3)$	4383,1(3)	4465,9(11)
Температура (K)	296(2)	296(2)
$\mu(\text{mm}^{-1})$	1,508	1,48
d(выч.) (г/см ³)	1,539	1,784
Область θ (град)	3,05 - 30,37	1,7 - 26,4
Диапазон изменения индексов	$-22 < h < 18$	$-20 < h < 20$
	$-23 < k < 17$	$-20 < k < 20$
	$-23 < l < 17$	$-20 < l < 20$
Измерено рефлексов	11387	19921
Число независимых отражений	3189	4580
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	2368	3493
Число уточняемых параметров	308	290
R^*	0,0325	0,038
R_w^*	0,0851	0,115
GOOF	0,991	1,000
$\Delta\rho$. max.; min (e·Å ⁻³)	0,080; -0,563	0,85; -0,89

Таблица A1 (продолжение)

Параметр/комплекс	57a	59a
CCDC No	848859	881782
Состав	[NBu ₄][TbL ₄]	[H ₃ O][SmL ₄]·H ₂ O
Брутто-формула	C ₆₀ H ₇₂ N ₉ O ₈ Tb	C ₄₄ H ₄₁ N ₈ O ₁₀ Sm
Размеры кристалла, мм	0,19×0,07×0,05	0,08×0,09×0,17
M _r	1206,19	992,20
Сингония	орторомбическая	тетрагональная
Пр. гр.	Iba2	I4c2
a (Å)	16,504(3)	16,2701(4)
b (Å)	16,648(3)	16,2701(4)
c (Å)	16,225(3)	16,1315(6)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
Z	4	4
V(Å ³)	4458,0(13)	4270,3(2)
Температура (К)	296(2)	296(2)
μ(mm ⁻¹)	1,67	1,444
d(выч.) (г/см ³)	1,797	1,543
варьирование θ (град)	1,7 – 30,9	1,77- 28,14
Диапазон изменения индексов	-23 < h < 22	-21 < h < 21
	-23 < k < 19	-21 < k < 20
	-23 < l < 23	-21 < l < 21
Измерено рефлексов	17237	26102
Число независимых отражений	6734	2616
Число рефлексов с I > 2σ(I)	4326	1822
Число уточняемых параметров	290	120
R [*]	0,061	0,0488
R _w [*]	0,182	0,1147
GOOF	1,00	1,078
Δρ. max.; min (e·Å ⁻³)	1,76; -1,00	1,81; -1,24

Таблица A1 (продолжение)

Параметр/комплекс	60
CCDC No	928160
Состав	$[\text{H}_3\text{O}][\text{EuL}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$
Брутто-формула	$\text{C}_{44}\text{H}_{41}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{Eu}$
Размеры кристалла, мм	0,10×0,10×0,32
M_r	993,81
Сингония	тетрагональная
Пр. гр.	$I\bar{4}c2$
a (Å)	16,3271(3)
b (Å)	16,3271(3)
c (Å)	16,1084(8)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Z	4
$V(\text{Å}^3)$	4294,1(2)
Температура (K)	296(2)
$\mu(\text{mm}^{-1})$	1,529
$d(\text{выч.})$ (г/см ³)	1,537
варьирование θ (град)	3,06 – 28,30
Диапазон изменения индексов	-21 < h < 21 -20 < k < 21 -21 < l < 21
Измерено рефлексов	33086
Число независимых отражений	2666
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	1883
Число уточняемых параметров	125
R^*	0,0452
R_w^*	0,0992
GOOF	1,024
$\Delta\rho$. max.; min (e·Å ⁻³)	1,67; -1,10

Таблица A1 (продолжение)

Параметр	66	67
CCDC No	905433	905432
Состав	$\text{CoL}_2 \cdot 2\text{Py} \cdot \text{MeOH}$	$\text{CuL}_2 \cdot 2\text{Py}$
Брутто-формула	$\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{CoN}_6\text{O}_5$	$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{CuN}_6\text{O}_4$
Размеры кристалла, мм	$0,34 \times 0,18 \times 0,14$	$0,43 \times 0,18 \times 0,13$
M_r	651,58	624,14
Сингония	моноклинная	моноклинная
Пр. гр.	C2/c	P2 ₁ /c
a (Å)	18,947(7)	10,225(3)
b (Å)	8,606(3)	7,149(2)
c (Å)	19,093(7)	20,521(6)
β , °	93,313(7)	90,526(5)
Z	4	2
V(Å ³)	3108(2)	1499,9(8)
Температура (К)	296	296
$\mu(\text{mm}^{-1})$	0,60	0,78
d(выч.) (г/см ³)	1,392	1,382
Область θ (град)	2,1 – 29,2	2,8 - 31,6
Диапазон изменения индексов	$-25 < h < 23$	$-12 < h < 15$
	$-11 < k < 11$	$-10 < k < 9$
	$-24 < l < 26$	$-30 < l < 28$
Измерено рефлексов	12148	12089
Число независимых отражений	4183	4735
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	2600	3387
Число уточняемых параметров	210	196
R^*	0,051	0,037
R_w^*	0,167	0,127
GOOF	1,001	0,999
$\Delta\rho$. max.; min. (e·Å ⁻³)	0,86; -0,36	0,34; -0,41

Таблица A1 (продолжение)

Параметр	76	72a
CCDC No	881782	866156
Состав	$[\text{La}_2\text{H}_2\text{L}^2_3] \cdot \text{Me}_2\text{SO} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_3] \cdot 8\text{Me}_2\text{SO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Брутто-формула	$\text{C}_{82}\text{H}_{90}\text{Ln}_2\text{N}_{24}\text{O}_{21}\text{S}$	$\text{C}_{91}\text{H}_{126}\text{N}_{24}\text{O}_{26}\text{S}_8\text{Sm}_2$
Размеры кристалла, мм	$0,33 \times 0,23 \times 0,12$	$0,24 \times 0,24 \times 0,05$
M_r	2057,66	2529,34
Сингония	тетрагональная	орторомбическая
Пр. гр.	$P4_32_12$	$Pbca$
a (Å)	14,0258 (15)	19,720(2)
b (Å)	-	18,4100(15)
c (Å)	55,541 (6)	64,100(6)
Z	4	8
$V(\text{Å}^3)$	10926 (2)	23271(4)
Температура (K)	296	100
$\mu(\text{mm}^{-1})$	0,86	1,22
$d(\text{выч.})$ (г/см ³)	1,251	1,444
Область θ (град)	2,2–24,6	2,2–27,2
Диапазон изменения ин- дексов	$-18 < h < 18$	$-25 < h < 24$
	$-18 < k < 17$	$-16 < k < 13$
	$-72 < l < 71$	$-81 < l < 19$
Измерено рефлексов	108508	63498
Число независимых отражений	12518	25902
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	11846	10265
Число уточняемых параметров	596	1396
R^*	0,078	0,078
R_w^*	0,250	0,236
GOOF	1,000	1,005
$\Delta\rho$, max.; min. (e·Å ⁻³)	1,06; -3,09	2,85; -2,82

Таблица А1 (продолжение)

Параметр	80a	83a
CCDC No	949766	949767
Состав	$[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{O}})_3] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 2.5\text{MeOH}$	$[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{O}})_3] \cdot 3\text{EtOH} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Брутто-формула	$\text{C}_{80.50}\text{H}_{85}\text{N}_{24}\text{O}_{19}\text{Sm}_2$	$\text{C}_{84}\text{H}_{108}\text{Eu}_2\text{N}_{24}\text{O}_{27}$
Размеры кристалла, мм	$0,28 \times 0,26 \times 0,07$	$025 \times 0,20 \times 0,05$
M_r	1993,43	2189,86
Сингония	ромбоэдрическая	ромбоэдрическая
Пр. гр.	R-3	R-3
a (Å)	17,0208 (13)	17,1680 (9)
c (Å)	66,360 (5)	66,295 (4)
α (°)	90	90
γ (°)	120	120
Z	6	6
V (Å ³)	16649,2(18)	16922,1(16)
Температура (К)	173	296
μ (mm ⁻¹)	1,11	1,18
d (выч.) (г/см ³)	1,193	1,289
Область θ (град)	2,4–22,7	2,4–26,2
Диапазон изменения индексов	$-22 < h < 22$ $-22 < k < 15$ $-79 < l < 86$	$-19 < h < 22$ $-22 < k < 17$ $-86 < l < 61$
Измерено рефлексов	31202	27952
Число независимых отражений	8505	8558
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	5965	6023
Число уточняемых параметров	384	39
R^*	0,091	0,087
R_w^*	0,262	0,249
GOOF	1,007	0,998
$\Delta\rho$ max.; min. (e·Å ⁻³)	4,05; -4,15	7,21; -4,46

Таблица A1 (продолжение)

Параметр	88a
CCDC No	1476095
Состав	$[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_3] \cdot \text{Me}_2\text{SO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Брутто-формула	$\text{C}_{86}\text{H}_{108}\text{Gd}_2\text{N}_{24}\text{O}_{22}\text{S}$
Размеры кристалла, мм	$0,20 \times 0,12 \times 0,09$
M_r	2176,52
Сингония	триклинная
Пр. гр.	P-1
a (Å)	14,1879 (14)
b (Å)	17,4350 (17)
c (Å)	26,578 (3)
α (°)	100,221 (1)
β (°)	104,548 (1)
γ (°)	98,792 (1)
Z	2
$V(\text{Å}^3)$	6126,7 (10)
Температура (K)	120
$\mu(\text{mm}^{-1})$	1,16
$d(\text{выч.})$ (г/см ³)	1,180
Область θ (град)	2,1–19,9
Диапазон изменения индексов	$-17 < h < 17$ $-20 < k < 20$ $-32 < l < 32$
Измерено рефлексов	57747
Число независимых отражений	22167
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	10601
Число уточняемых параметров	1220
R^*	0,115
R_w^*	0,390
GOOF	0,998
$\Delta\rho$, max.; min, (e·Å ⁻³)	3,18; -3,35

Таблица А1 (продолжение)

Параметр	89a	90a
CCDC No	1033017	1033045
Состав	$[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}})_3] \cdot 3\text{Me}_2\text{SO} \cdot 9\text{MeOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{O}})_3] \cdot 3\text{Me}_2\text{SO} \cdot 9\text{MeOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Брутто-формула	$\text{C}_{93}\text{H}_{132}\text{Gd}_2\text{N}_{27}\text{O}_{27}\text{S}_3$	$\text{C}_{93}\text{H}_{129}\text{Gd}_2\text{N}_{24}\text{O}_{30}\text{S}_3$
Размеры кристалла, мм	$0,25 \times 0,22 \times 0,07$	$0,25 \times 0,22 \times 0,07$
M_r	2470,94	2473,88
Сингония	ромбоэдрическая	ромбоэдрическая
Пр. гр.	R-3	R-3
a (Å)	17,3545 (11)	17,2731 (15)
c (Å)	66,034 (4)	66,569 (6)
α (°)	90	90
γ (°)	120	120
Z	6	6
V (Å ³)	17223,5 (15)	17201 (2)
Температура (K)	173	173
μ (mm ⁻¹)	1,28	1,28
d (выч.) (г/см ³)	1,429	1,433
Область θ (град)	2,4–24,0	2,4–21,8
Диапазон изменения индексов	$-18 < h < 23$ $-23 < k < 23$ $-90 < l < 71$	$-23 < h < 13$ $-21 < k < 23$ $-84 < l < 88$
Измерено рефлексов	31401	27565
Число независимых отражений	10068	9415
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	6646	5063
Число уточняемых параметров	427	422
R^*	0,062	0,068
R_w^*	0,217	0,240
GOOF	1,001	1,001
$\Delta\rho$ max.; min. (e·Å ⁻³)	1,87; -1,80	2,19; -0,93

Таблица A1 (продолжение)

Параметр	97a
CCDC No	995491
Состав	$[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{O}})_3] \cdot 7.5\text{MeOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Брутто-формула	$\text{C}_{85,5}\text{H}_{108}\text{Dy}_2\text{N}_{24}\text{O}_{25,5}$
Размеры кристалла, мм	$0,34 \times 0,14 \times 0,07$
M_r	2204,96
Сингония	тригональная
Пр. гр.	R-3
a (Å)	17,349 (11)
c (Å)	65,669 (4)
α (°)	-
γ (°)	-
Z	6
$V(\text{Å}^3)$	17118,2 (15)
Температура (К)	150
$\mu(\text{mm}^{-1})$	1,37
$d(\text{выч.})$ (г/см ³)	1,283
Область θ (град)	2,4–22,4
Диапазон изменения индексов	$-22 < h < 22$ $-21 < k < 22$ $-73 < l < 85$
Измерено рефлексов	32912
Число независимых отражений	8746
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	5301
Число уточняемых параметров	427
R^*	0,076
R_w^*	0,243
GOOF	1,001
$\Delta\rho$, max.; min. (e·Å ⁻³)	2,41; -1,07